

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
ЮЖНО-КАЗАХСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М. АУЭЗОВА



**НОВЫЕ ВИДЫ  
ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ  
КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ  
И ТУКОСМЕСЕЙ.  
ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ  
И АГРОХИМИЧЕСКАЯ  
ЭФФЕКТИВНОСТЬ**

Минск – Шымкент 2020

УДК [661.52+661.53+661.56]

**Новые виды фосфорсодержащих комплексных удобрений и тукосмесей. Технологии получения и агрохимическая эффективность** : монография / К. Т. Жантасов [и др.] ; науч. ред. : О. Б. Дормешкин, К. Т. Жантасов. – Минск : БГТУ, 2020. – 307 с. – ISBN 978-985-530-846-2.

В монографии представлены новые виды и технологии получения фосфорсодержащих комплексных удобрений, разработанные в рамках выполнения государственных научных программ, а также деятельности Научно-образовательного консорциума учреждений высшего образования Республики Беларусь и Республики Казахстан. Приведены результаты исследований по получению и агрохимической эффективности комплексных сложно-смешанных NPK удобрений на основе тукосмеси «ЖАМБ-70», а также новых форм комплексных NPS и NPKS удобрений на основе карбамидсодержащих систем.

Рекомендуется для научных и инженерно-технических работников, занимающихся проблемами производства минеральных удобрений, а также преподавателей, аспирантов, магистрантов и студентов.

Табл. 64. Ил. 31. Библиогр. – 426 назв.

Рассмотрена и рекомендована к изданию редакционно-издательским советом Белорусского государственного технологического университета

**А в т о р ы :**

*К. Т. Жантасов, О. Б. Дормешкин,  
Ш. М. Молдабеков, А. Ф. Минаковский,  
К. Д. Айбалаева, Д. М. Жантасова, Б. Т. Омаров*

**Н а у ч н ы е р е д а к т о р ы:**

*О. Б. Дормешкин, К. Т. Жантасов*

**Р е ц е н з е н т ы :**

*Босак В. Н.*

доктор сельскохозяйственных наук, профессор, заведующий кафедрой безопасности жизнедеятельности УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия»;

*Воробьева Е. В.*

доктор химических наук, заведующий лабораторией комплексных соединений ГНУ «Институт общей и неорганической химии» НАН Беларуси

**ISBN 978-985-530-846-2**

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2020

# СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                          |          |
|--------------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>ПЕРЕЧЕНЬ ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ, СИМВОЛОВ,<br/>ЕДИНИЦ ИЗМЕРЕНИЙ.....</b> | <b>7</b> |
|--------------------------------------------------------------------------|----------|

|                         |          |
|-------------------------|----------|
| <b>ПРЕДИСЛОВИЕ.....</b> | <b>9</b> |
|-------------------------|----------|

## **Глава 1**

|                                                                                                                       |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>СОСТОЯНИЕ И ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ<br/>СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРОИЗВОДСТВА<br/>КОМПЛЕКСНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ.....</b> | <b>14</b> |
| 1.1. Состояние рынка минеральных удобрений.....                                                                       | 14        |
| 1.2. Почвенный покров и протекающие в нем ионообменные процессы.....                                                  | 30        |
| 1.3. Роль фосфора в питании растений .....                                                                            | 34        |
| 1.4. Основные виды фосфорсодержащих удобрений.....                                                                    | 38        |
| 1.5. Состояние и мировые тенденции производства комплексных удобрений .....                                           | 43        |
| 1.6. Способы выражения состава комплексных удобрений, расчет доз минеральных удобрений.....                           | 51        |

## **Глава 2**

|                                                                                                                                            |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>МАТЕРИАЛЬНАЯ БАЗА АГРОПРОМЫШЛЕННЫХ РУД<br/>РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН И РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ</b>                                               | <b>55</b> |
| 2.1. Общая характеристика сырьевой базы .....                                                                                              | 55        |
| 2.2. Характеристика сырьевой базы производства фосфорсодержащих удобрений Республики Казахстан .....                                       | 66        |
| 2.3. Характеристика сырьевой базы производства фосфорсодержащих удобрений Республики Беларусь .....                                        | 73        |
| 2.4. Влияние вида и качества фосфатного сырья на технико-экономические показатели производства фосфорсодержащих комплексных удобрений..... | 79        |
| 2.5. Минеральные и органические добавки, структурообразователи и мелиоранты.....                                                           | 89        |
| 2.5.1. Углеродсодержащее сырье .....                                                                                                       | 89        |
| 2.5.2. Гуминовые кислоты.....                                                                                                              | 101       |

|                                               |     |
|-----------------------------------------------|-----|
| 2.5.3. Вермикулит.....                        | 107 |
| 2.5.4. Глауконит.....                         | 112 |
| 2.5.5. Магнийсодержащее сырье, доломиты ..... | 115 |

### **Глава 3**

#### **ПЕРЕРАБОТКА ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ**

#### **С ПОЛУЧЕНИЕМ НОВЫХ ВИДОВ**

#### **КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ И ТУКОСМЕСЕЙ ..... 123**

|                                                                                                                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1. Перспективные методы переработки низкосортного фосфоритного сырья .....                                                                                        | 123 |
| 3.1.1. Механическая и механохимическая активация фосфоритного сырья.....                                                                                            | 127 |
| 3.1.2. Химическая активация фосфоритного сырья .....                                                                                                                | 141 |
| 3.1.3. Термическая и термохимическая активация фосфоритного сырья.....                                                                                              | 147 |
| 3.1.4. Выбор экономически целесообразной технологии для переработки низкокачественной фосфоритной мелочи бассейна Каратау .....                                     | 153 |
| 3.2. Получение поликомпонентных минеральных удобрений пролонгированного действия с применением техногенных отходов методом тукосмешения.....                        | 162 |
| 3.2.1. Фазовый состав и физико-химические свойства исходных материалов для приготовления тукосмесей.....                                                            | 162 |
| 3.2.2. Опытно-промышленные испытания производства поликомпонентного минерального удобрения «ЖАМБ-70» .....                                                          | 169 |
| 3.2.3. Агрохимические испытания нового вида сложно-смешанного удобрения пролонгированного действия «ЖАМБ-70» .....                                                  | 174 |
| 3.3. Получение органоминеральных удобрений на основе термоактивированной фосфоритной мелочи и окисленных бурых углей.....                                           | 188 |
| 3.4. Получение комплексных сложно-смешанных NPK удобрений с введением глауконита.....                                                                               | 199 |
| 3.4.1. Исследование растворимости питательных элементов в глауконитсодержащих породах и определение влияния компонентов сырья на процесс ретроградации фосфора..... | 201 |

|                                                                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.4.2. Изучение возможности использования глауконит-содержащего сырья в качестве регулятора состава сложных и сложно-смешанных удобрений .....     | 204 |
| 3.4.3. Исследование структурно-механических свойств глауконитсодержащего сырья с целью определения возможности их гранулирования и окатывания..... | 206 |
| 3.5. Получение комплексных сложно-смешанных магнийсодержащих удобрений .....                                                                       | 209 |
| 3.5.1. Влияние магнийсодержащего сырья на процесс кислотного разложения в производстве комплексных фосфорсодержащих удобрений .....                | 210 |
| 3.5.2. Конверсионные процессы, протекающие при получении комплексных магнийсодержащих удобрений .....                                              | 215 |
| 3.5.3. Технологическая схема производства комплексных магнийсодержащих удобрений .....                                                             | 223 |
| 3.6. Получение комплексных удобрений пролонгированного действия с вермикулитом .....                                                               | 225 |
| 3.6.1. Химический и фазовый состав вермикулита .....                                                                                               | 227 |
| 3.6.2. Изучение вспучиваемости вермикулита .....                                                                                                   | 230 |
| 3.6.3. Физико-химические исследования и технология получения комплексных удобрений пролонгированного действия с вермикулитом.....                  | 232 |

#### **Глава 4**

#### **ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ФОРМ**

#### **КОМПЛЕКСНЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ NPS**

#### **И NPKS УДОБРЕНИЙ**

#### **ПО ГИБКОЙ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ**

#### **НА ОСНОВЕ КАРБАМИДСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ .....**

237

|                                                                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1. Физико-химические закономерности кислотного разложения природных фосфатов в незагустевающих суспензиях в присутствии карбамида ..... | 238 |
| 4.1.1. Влияние карбамида на процесс сернокислотного разложения фосфатного сырья .....                                                     | 238 |
| 4.1.2. Влияние карбамида на процесс разложения фосфатного сырья экстракционной фосфорной кислотой.....                                    | 243 |
| 4.2. Фазовый состав продуктов кислотного разложения природных фосфатов в присутствии карбамида .....                                      | 248 |

|                                                                                                                                                                             |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.3. Химизм взаимодействия в многокомпонентных карбамидсодержащих системах при получении комплексных NPS и NPKS удобрений кислотными методами .....                         | 253        |
| 4.4. Технологии получения новых видов комплексных серосодержащих NPS и NPKS удобрений на основе карбамидсодержащих систем. Техничко-экономические показатели процесса ..... | 259        |
| 4.5. Агрохимическая эффективность новых форм комплексных удобрений в технологиях возделывания сельскохозяйственных культур .....                                            | 264        |
| <b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....</b>                                                                                                                               | <b>268</b> |
| <b>АВТОРСКИЙ КОЛЛЕКТИВ .....</b>                                                                                                                                            | <b>306</b> |

# ПЕРЕЧЕНЬ ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ, СИМВОЛОВ, ЕДИНИЦ ИЗМЕРЕНИЙ

В настоящей книге приняты следующие основные сокращения, символы и единицы измерения:

**БГТУ** – Белорусский государственный технологический университет;

***D*** – межплоскостное расстояние, ангстрем (Å);

**ДАФ** – диаммонийфосфат;

**д. в.** – действующее вещество;

***I / I<sub>0</sub>*** – относительная интенсивность пиков, %;

**ИОНХ НАНБ** – государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»;

**ИПА НАНБ** – научно-исследовательское республиканское унитарное предприятие «Институт почвоведения и агрохимии Национальной академии наук Беларуси»;

***K<sub>1c</sub>*** – коэффициент разложения сырья, рассчитанный по содержанию усвояемой формы фосфора в высушенной суспензии, %;

***K<sub>2c</sub>*** – коэффициент разложения сырья, рассчитанный по содержанию неусвояемой формы фосфора в высушенной суспензии, %;

***K<sub>1ф</sub>*** – коэффициент разложения сырья, рассчитанный по анализу фильтрата, %;

***K<sub>2ф</sub>*** – коэффициент разложения сырья, рассчитанный по анализу осадка, %;

**КИРИ** – Казахстанский институт развития индустрии;

**МАФ** – моноаммонийфосфат;

**мас. %** – массовая доля процента;

**МИР Республики Казахстан** – Министерство индустрии и инфраструктурного развития Республики Казахстан;

**МОН Республики Казахстан** – Министерство образования и науки Республики Казахстан;

**НАН Беларуси** – Национальная академия наук Беларуси;

**НИИ** – научно-исследовательский институт;

**н. о.** – нерастворимый остаток;

**ОАО «Белгорхимпром»** – ОАО «Белорусский научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт горной химической промышленности»

**ОАО «ГХЗ»** – ОАО «Гомельский химический завод»;

**ОАО «НИУИФ»** – ОАО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам имени профессора Я. В. Самойлова» (г. Москва);

**ООН** – Организация Объединенных Наций;

**содержание  $P_2O_5$**  – содержание фосфора в пересчете на пентаоксид фосфора;

**ТОО** – товарищество с ограниченной ответственностью;

**у. е.** – условная единица;

**ЭФК** – экстракционная фосфорная кислота;

**ЮКГУ** – Южно-Казахстанский государственный университет имени М. Ауэзова;

**IFA** – International Fertilizer Association;

**$P_2O_5$  вод.** – водорастворимые формы фосфора в пересчете на  $P_2O_5$ ;

**$P_2O_5$  общ.** – общее содержание фосфора в пересчете на  $P_2O_5$ ;

**$P_2O_5$  усв.** – усвояемые формы фосфора в пересчете на  $P_2O_5$ .



# ПРЕДИСЛОВИЕ

Несмотря на громадный прогресс человечества в различных областях деятельности, проблема обеспечения продовольственной безопасности остается одной из главных задач всех государств мира. По данным ООН, свыше 850 млн человек на земном шаре ведут полуголодное существование, а с учетом экономического кризиса, вызванного пандемией COVID-19, эта цифра может возрасти не менее чем на 200 млн. Положение усугубляется тем, что на фоне интенсивного роста народонаселения мировой фонд пахотных земель с 1989 г. не увеличивается. В результате, если в 1960 г. на один гектар пашни приходилось два жителя планеты, то в 2003 г. – 4,5, а в 2015 г. – 6 человек [1].

Решение этой проблемы возможно только за счет интенсификации сельскохозяйственного производства путем повышения урожайности сельскохозяйственных культур, а одним из важнейших направлений, обеспечивающих достижение этой задачи, является увеличение объемов применения минеральных удобрений. Так, в условиях преобладания в Республике Беларусь дерново-подзолистых почв, а также нахождения значительной части посевных площадей в зоне рискованного земледелия применение удобрений является одним из наиболее мощных факторов, влияющих на состояние плодородия почв и их продуктивность. По оценкам специалистов за последние тридцать лет на долю минеральных удобрений, совместно со средствами защиты растений, в стране приходится две трети прироста урожая сельскохозяйственных культур [2].

Среди других факторов, влияющих на мировой спрос на удобрения, можно выделить развитие биоэнергетики и контроль над окружающей средой. Многие страны в настоящее время стараются переходить на биотопливо, основным компонентом которого является этанол (этиловый спирт). Этанол, в свою очередь, вырабатывается из злаковых и других сельскохозяйственных культур. Таким образом, биоэнергетика стимулирует спрос на сельскохозяйственное сырье для биотоплива и, следовательно, на удобрения. Серьезное влияние на рынок удобрений оказывают

стихийные бедствия. Изменение климата, в частности глобальное потепление, также оказывает влияние на увеличение спроса на удобрения.

При рассмотрении роли и значения содержащихся в составе минеральных удобрений питательных элементов необходимо отметить их огромное значение не только для фауны, но и для обеспечения жизнедеятельности всей биосферы, включая человека. Так, при средней продолжительности жизни 65 лет человек должен получить примерно 36 кг фосфора, 79 кг калия и 381 кг азота [3].

Применение минеральных удобрений – выгодное и высокоэффективное мероприятие. При оценке факторов повышения урожайности на долю удобрений в США относят 50%, во Франции 50–70% прибавки урожая [4]. Окупаемость 1 условной единицы (у. е.) затрат на производство удобрений, их применение и уборку дополнительного урожая в зависимости от культуры составляет от 3 до 8 у. е. [4] Применение 1 т минеральных удобрений в действующем веществе сберегает в сельском хозяйстве 275 человеко-часов. Один человеко-час, затрачиваемый при производстве минеральных удобрений (с учетом всех затрат на сырье и энергетiku), позволяет экономить более 15 человеко-часов на полевых работах за счет повышения урожайности [5]. В странах с развитым сельским хозяйством 1 кг действующего вещества удобрений обычно дает дополнительно 10 кг зерна. Данные о прибавке урожайности для отдельных культур при внесении удобрений представлены в таблице.

**Средняя прибавка урожая для основных культур  
при внесении минеральных удобрений [6]**

| Культура          | Прибавка |                                       |
|-------------------|----------|---------------------------------------|
|                   | ц/га     | кг/кг действующего вещества удобрений |
| Озимая пшеница    | 5,0–10,2 | 4,1–7,5                               |
| Озимая рожь       | 5,9–9,6  | 3,0–5,9                               |
| Яровая пшеница    | 2,1–7,8  | 2,8–5,5                               |
| Кукуруза на зерно | 6,2–21,0 | 4,2–12,9                              |
| Сахарная свекла   | 35–190   | 22,3–59,4                             |
| Картофель         | 50–100   | 18,6–36,0                             |
| Хлопчатник        | 8,4–19,2 | 3,1–5,6                               |
| Лен               | 5,7–16,5 | 5,0–10,3                              |

Внесение удобрений не только повышает урожай, но и улучшает его качество: увеличивается содержание белка в зерне, сахара в свекле, винограде, повышается прочность волокон льна, хлопка, повышается морозо- и засухоустойчивость.

Все это предопределило интенсивное развитие рынка минеральных удобрений. Так, за последние пять лет мировое потребление удобрений увеличилось на 13,7%.

По оценкам авторитетной международной организации IFA, если в 2005 г. оно составило 154,1 млн т (в пересчете на действующие вещества – д. в.), то к 2020–2021 гг. достигнет 199 млн т д. в., или 279 млн т в натуре [7]. По прогнозам международной компании Argus общемировой спрос на фосфорсодержащие удобрения к 2023–2024 гг. составит 49,6 млн т (в пересчете на  $P_2O_5$ ) [8], а ежегодный прирост мощностей фосфорсодержащих удобрений в 2018–2033 гг. составит 27 млн т/год.

Как показали исследования ученых-агрохимиков, в частности Института почвоведения и агрохимии Национальной академии наук Беларуси (далее – ИПА НАНБ), существенное влияние на повышение урожайности оказывает не только количество внесенных питательных элементов, но оптимальное их соотношение и содержание с учетом особенностей конкретных сельскохозяйственных культур, почв, времени, климатических условий и способа внесения. Кроме того, в связи со значительным снижением в целом ряде регионов и стран содержания гумуса в почвах особую актуальность приобрела задача дополнительного внесения в составе удобрений гумматов и микроэлементов, структурообразователей, мелиорантов. Сегодня перед учеными ставится задача разработки и освоения таких новых форм удобрений, которые обеспечивали бы растения питательными веществами в наиболее ответственные фазы их роста и развития, были эффективными в системе «почва – климат – удобрение – растение», при этом способствовали значительному снижению непроизводительных потерь питательных элементов в окружающую среду в системе «почва – вода – воздух». В связи с резким снижением поступления фосфора в почву особое внимание должно быть обращено на фосфорсодержащие формы удобрений. Так, из контролируемых Агрохимической службой Республики Беларусь показателей плодородия почв наиболее острые проблемы отмечаются в состоянии обеспеченности пахотных земель фосфором, содержание которого

значительно меньше нижней границы оптимальных параметров (200–300 мг/кг почвы).

Решение обозначенных выше проблем имеет важнейшее народнохозяйственное значение как для Республики Беларусь и Республики Казахстан, так и для других стран.

В связи с изложенным авторами настоящей монографии систематизированы и обобщены сведения о современных тенденциях, формах и технологиях получения фосфорсодержащих комплексных минеральных удобрений. Причем основной акцент сделан на разработках ученых Республики Беларусь и Республики Казахстан. В частности, для решения указанных выше проблем в рамках деятельности Научно-образовательного консорциума учреждений высшего образования и НИИ Республики Беларусь и Республики Казахстан учеными Белорусского государственного технологического университета под руководством профессора Дормешкина О. Б. совместно с учеными Южно-Казахстанского государственного университета имени М. Ауэзова (далее – ЮКГУ) под руководством профессора Жантасова К. Т. по заданиям государственных научных программ, а также в рамках прямых договоров с профильными предприятиями Республики Беларусь и Республики Казахстан по выпуску минеральных удобрений выполнен комплекс исследований, результатом которых явились разработанные и успешно внедренные в производство новые виды и технологии получения комплексных фосфорсодержащих удобрений на основе как кислотных, так и бескислотных способов переработки различных типов фосфатного сырья, включая техногенные отходы и нетрадиционные виды сырья. Результаты этих исследований подробно освещены в настоящей монографии.

В монографии использованы результаты диссертационных работ (А. Н. Гаврилюка, К. Н. Бажировой, М. К. Жантасова, М. И. Налибаева), выполненных при научном руководстве авторов. Представленные в монографии результаты агрохимических испытаний убедительно подтверждают высокую эффективность применения разработанных новых форм и видов комплексных минеральных удобрений. На стадии промышленной проверки разработанных технологий, наработки опытных партий и агрохимических испытаний в полевых условиях большое содействие оказали специалисты ОАО «Гомельский химический завод», КазНИИ почвоведения и агрохимии, КазНИИ защиты растений и карантина,

крестьянское хозяйство «Жантас», ТОО «Казфосфат» и ТОО «Борсыксай» Туркестанской области Республики Казахстан.

Монография написана в соответствии с госбюджетными темами по гранту Министерства образования и науки Республики Казахстан «Создание технологии и разработка научных основ синтеза поликомпонентных минеральных удобрений со специфическими особенностями для сероземных почв» на 2012–2014 гг. и по договору № 68-5 с ЮКГУ «Исследование изменения содержания санитарно-эпидемиологических, токсикологических и радиологических соединений в томатах, моркови, кукурузе, бобовых культурах при применении гуматсодержащих сложно-смешанных NPK-удобрений пролонгированного действия, для обеспечения экологической безопасности» на 2015–2017 гг.

Авторы монографии искренне благодарны всем, кто плодотворно сотрудничал на разных этапах выполнения научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ.

# **СОСТОЯНИЕ И ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРОИЗВОДСТВА КОМПЛЕКСНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ**



## **1.1. Состояние рынка минеральных удобрений**

На современном этапе экономического развития Республики Казахстан, Республики Беларусь, других стран СНГ и мира одной из наиболее важных задач является повышение качества и количества продукции аграрного сектора экономики, как одного из краеугольных факторов улучшения уровня благосостояния и жизни народа.

Одним из основных направлений в решении вышеуказанной задачи является разработка новых технических и технологических решений по производству и применению минеральных удобрений.

С целью исследования и анализа приоритетных направлений в области производства и применения минеральных удобрений в настоящей главе представлен обзор состояния рынка за последние 10–15 лет в Республике Казахстан, Республике Беларусь, Российской Федерации, Украине, странах Балтии и дальнего зарубежья, обладающих наиболее развитой промышленностью минеральных удобрений, включая простые и комплексные удобрения, тукоسمеси, иные виды удобрений.

Анализируя структуру мирового рынка, можно отметить, что для мировой промышленности минеральных последних десятилетий удобрений характерны следующие особенности [9]:

– прямая зависимость производства азотных, фосфорных и калийных удобрений от доступности и бесперебойных поставок сырья и вспомогательных материальных ресурсов (природный газ, металлургический кокс, вода, электроэнергия, очищенный воздух и др.); по прогнозным данным, разработанным Всемирным энергетическим советом к 2020 г. потребление энергоресурсов должно было увеличиться в среднем до 16,0–24,7 млрд т условного топлива;

– самым высококонкурентным рынком является рынок азотных удобрений за счет доступности сырья, а самым концентрированным (локальным) – калийный;

– образование многотоннажных отходов различных предприятий и низкая инновационная активность многотоннажных предприятий при имеющихся возможностях создания в своей структуре малотоннажных производств по переработке и утилизации техногенных отходов;

– специфика расположения мощностей по производству минеральных удобрений обуславливает их товаропотоки на глобальном рынке: азотных экспортируется в зависимости от вида 25–40% от мирового производства, фосфорных – 35–50%, а калийных – более 75%.

В то же время рынок минеральных удобрений испытывает серьезное негативное давление, приводящее к падению мирового потребления минеральных удобрений в ряде регионов, в основе которого лежит комбинация нескольких ключевых факторов:

– низкие цены на мировом рынке на значительную часть сельскохозяйственных культур и продукцию;

– неблагоприятные климатические условия в главнейших регионах-потребителях, таких как США и страны ЕС;

– девальвация национальных валют в странах-импортерах минеральных удобрений (Аргентина, Турция и др.);

– напряженностями в торговле между США и КНР, Российской Федерацией, Украиной и ЕС;

– санкции против Ирана, локальные военные конфликты (Сирия);

– повышение эффективности применения минеральных удобрений в КНР и в развитых странах мира.

Так, например, в третьем и четвертом кварталах 2018 г. возникли дополнительные сложности на рынке минеральных удобрений из-за низкого уровня воды в европейской речной системе, а глобальная эпидемия коронавируса в 2020 г. привела к резкому падению всего мирового рынка (включая как производителей, так и

потребителей минеральных удобрений). В то же время спрос на калийные удобрения в первом полугодии 2019 г. был существенно поддержан благодаря благоприятным условиям в сельскохозяйственной экономике Бразилии, а также торговой войной между США и Китаем, который спровоцировал рост экспорта бразильской сои.

За последние полвека мировой рынок минеральных удобрений увеличился почти в 5 раз, и его развитие носит стабильный возрастающий подъем.

Крупнейшими потребителями удобрений являются Китай, Индия, США, Европа, Бразилия (табл. 1.1).

Таблица 1.1

**Крупнейшие страны-потребители минеральных удобрений [9]  
(объемы потребления, млн т. д. в.)**

| N         |      | P         |      | K         |     | Всего     |      |
|-----------|------|-----------|------|-----------|-----|-----------|------|
| Китай     | 34,7 | Китай     | 11,0 | Китай     | 5,5 | Китай     | 51,5 |
| Индия     | 17,2 | Индия     | 6,9  | Бразилия  | 5,0 | Индия     | 26,3 |
| США       | 11,7 | Бразилия  | 4,6  | США       | 4,2 | США       | 19,8 |
| Бразилия  | 3,7  | США       | 3,9  | Индия     | 2,2 | Бразилия  | 13,3 |
| Индонезия | 3,4  | Канада    | 0,9  | Бангладеш | 0,6 | Индонезия | 4,7  |
| Пакистан  | 3,2  | Индонезия | 0,8  | Франция   | 0,5 | Пакистан  | 4,0  |
| Канада    | 2,5  | Австралия | 0,8  | Индонезия | 0,5 | Канада    | 3,7  |
| Франция   | 2,2  | Пакистан  | 0,7  | Польша    | 0,5 | Франция   | 3,1  |

По прогнозной оценке IFA суммарный спрос на удобрения в этих перечисленных выше странах к 2023–2024 гг. должен возрасти на 12% по сравнению с базисным 2015–2016 г. и составить около 70 млн т питательных веществ, а доля этих пяти крупнейших рынков в 2019 г. составила 68% от мирового спроса [8]. Сегодня интенсивно развиваются азотные мощности в Индии – крупнейшем в мире импортере карбамида, в Африке рост мощностей фокусируется на азотном (Египет, Нигерия) и фосфорном (Марокко, Тунис) сегментах. В США завершилась огромная волна запуска аммиочно-карбамидных производств, чему в значительной степени способствовали конкурентные цены на газ. В то же время в Китае, по словам представителя IFA, уже в течение ряда лет происходит активная реструктуризация и сокращение мощностей, особенно в азотном секторе, хотя появляются первые индикаторы аналогичной реструктуризации в фосфорном секторе страны. Следует отметить, что Китай обеспечивает почти треть мирового рынка удобрений



(как спроса, так и предложения), поэтому цены на удобрения в этих странах становятся ориентиром для остальных рынков сбыта, таких как Бразилии, Юго-Восточной Азии и др. [8]. Эта «ценовая цепочка», в частности, характерна для калийного рынка, где преобладают долгосрочные контракты, ввиду ограниченности поставщиков. Цены на азотные и фосфорные удобрения в значительной мере определяются сезонными факторами, колебаниями спроса на региональных рынках и конкуренцией между поставщиками.

Мировой рынок минеральных удобрений с начала 60-х годов прошлого столетия развивался весьма высокими темпами и способствовал росту сельского хозяйства. Как результат – мировое потребление удобрений выросло почти в пять раз менее чем за тридцать лет.

Одним из самых сложных за последнее десятилетия для мирового рынка минеральных удобрений стал 2016 г. [9]. Так как инвестиционный бум ценовой политики в период пиковых цен привел к вводу значительного количества новых мощностей, в результате которого рост объемов мирового производства существенно обогнал рост спроса и вызвал дисбаланс рынка. Этот переизбыток оказал особенно существенное давление на цены и рентабельность производства в азотном сегменте за счет ввода новых производственных мощностей в странах с дешевым природным газом. В 2016 г. основной прирост отмечался в США и России, которые в сложившейся ситуации оказали влияние в первую очередь на производителя мирового рынка удобрений – Китай, обладающего большой себестоимостью производства азотных и сложных удобрений, что вынудило эти страны сократить объемы производства и приостановить свою экспансию на мировом рынке из-за низких цен на минеральные удобрения, а также рост цен на уголь как основного сырья большинства китайских производителей.

В 2016 г. объем потребления на мировом рынке снизился и объем продаж минеральных удобрений составил 250 млн т в физическом весе. Потребление минеральных удобрений на мировом уровне сельским хозяйством в 2015–2016 г. составило чуть менее 184 млн т в действующем веществе. Следует отметить, что суммарный спрос на минеральные удобрения, впервые с 2008 г., показал незначительное падение (табл. 1.2). В частности, спрос снизился в странах Северной и Латинской Америки, на Ближнем Востоке, в то время как выросло потребление в Южной Азии, Африке, странах СНГ.

Важным фактором для рынка удобрений являются негативные влияния природного характера – колебание температуры поверхностного слоя воды в экваториальной части Тихого океана, оказавшее существенное влияние на климат и вызвавшее засуху в Юго-Восточной Азии, что привело к сокращению производства и росту цен на пальмовое масло; на рынках Центральной Америки задержка сезона дождей более чем на два месяца, а также сильная засуха в Южной Африке вынудили фермеров перенести время внесения удобрений, что отразилось на мировом рынке, а также другие факторы, такие как кризисные явления в долгосрочной тенденции, которые замедлили темпы роста спроса на минеральные удобрения.

Если в 2001–2005 гг. среднегодовой прирост составлял 2,7%, то в 2006–2010 гг. – 2,1%, а в 2011–2015 гг. – 1,1% [9–14].

Таблица 1.2

**Объемы мирового потребления минеральных удобрений  
сельским хозяйством [10]**

| Минеральные удобрения         | Объем потребления, млн т д. в., за годы |           |           | Изменение, % |           |
|-------------------------------|-----------------------------------------|-----------|-----------|--------------|-----------|
|                               | 2013/2014                               | 2014/2015 | 2015/2016 | 2015/2014    | 2016/2015 |
| N                             | 109,2                                   | 110,1     | 109,0     | 0,8          | –1,0      |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 41                                      | 41,6      | 42,1      | 1,0          | 1,2       |
| K <sub>2</sub> O              | 31,2                                    | 32,4      | 32,6      | 3,8          | 0,6       |
| <i>Итого</i>                  | 181,6                                   | 184,1     | 183,7     | 1,4          | –0,2      |

Глобальная пандемия COVID-19, охватившая практически все страны мира в 2020 г. и оказавшая серьезное негативное влияние на все секторы мировой экономики, несомненно в ближайшие годы окажет существенное влияние и на рынок минеральных удобрений. Данные об объеме импорта минеральных удобрений крупнейшими мировыми производителями, в том числе и Российской Федерацией (далее – РФ), на основании проведенного анализа показаны на рис. 1.1. В связи с запуском новых производств и усилением конкурентной борьбы в последние годы изменились позиции поставщиков в структуре мировой торговли по данным [11]. Россия входит в число трех крупнейших экспортеров минеральных удобрений, однако ее доля в мировой торговле до 2015 г. снижалась. Так, например, вклад России в мировой экспорт карбамида снизился с 13% в 2012 г. до 11% в 2015 г., в случае МАФ/ДАФ доля РФ снизилась на 2 п. п. (до 13%), хлорида калия –

на 7 п. п. (до 19%). В 2016 г. позиции российских поставщиков улучшились, что связано в основном с падением объемов китайского экспорта минеральных удобрений [11].

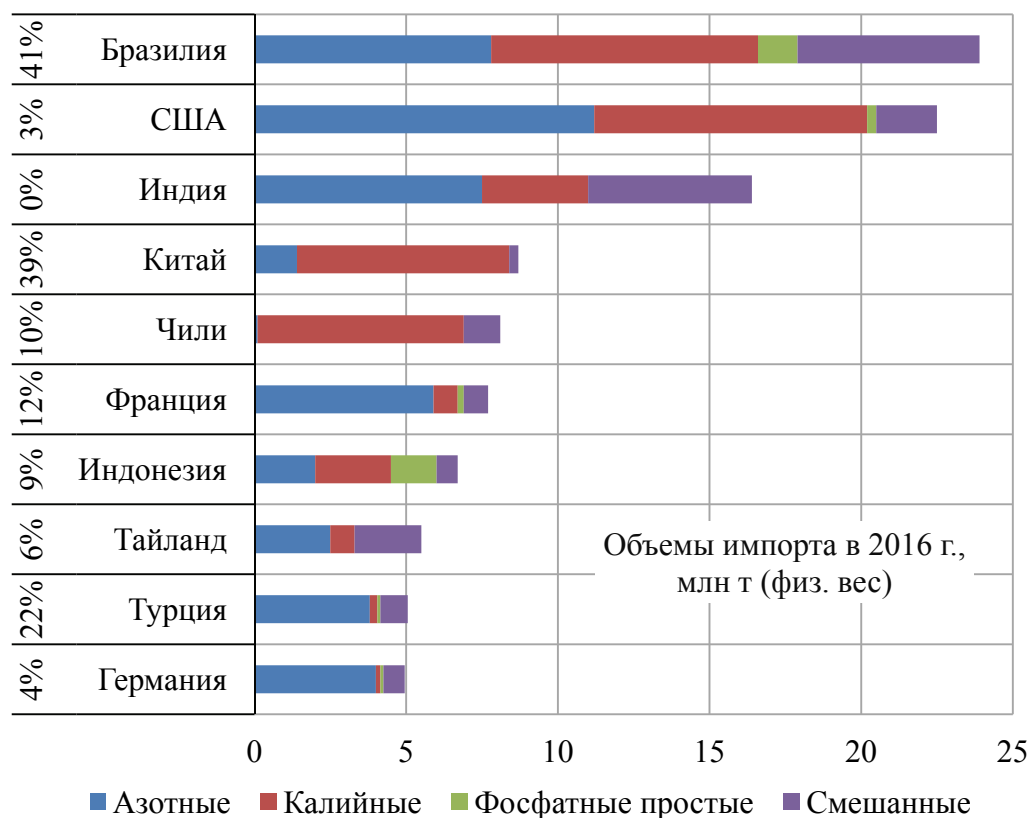


Рис. 1.1. Крупнейшие импортеры минеральных удобрений [12]

Усредненные цены на азотные, фосфорные и калийные удобрения, а также их показатели приведены в табл. 1.3 [13].

Таблица 1.3

**Средние цены на азотные, фосфорные и калийные удобрения в 2015–2016 гг., долл./т [13]**

| Удобрение            | 2015               | 2016 | Изменение, % | 2016    |     |     |     | Изменение, % |       |       |
|----------------------|--------------------|------|--------------|---------|-----|-----|-----|--------------|-------|-------|
|                      | среднего-<br>довые |      | 2016/2015    | квартал |     |     |     | квартал      |       |       |
|                      |                    |      |              | 1-й     | 2-й | 3-й | 4-й | 2/1-й        | 3/2-й | 4/3-й |
| Азотные              |                    |      |              |         |     |     |     |              |       |       |
| Аммиак               | 387                | 36   | −39          | 269     | 274 | 208 | 190 | 2            | −24   | −9    |
| Карбамид             | 271                | 99   | −26          | 209     | 198 | 183 | 207 | −5           | −8    | 13    |
| Аммиачная<br>селитра | 222                | 65   | −25          | 185     | 153 | 145 | 179 | −17          | −5    | 23    |
| КАС                  | 198                | 36   | −31          | 152     | 143 | 127 | 133 | −6           | −11   | 5     |

Окончание табл. 1.3

| Удобрение            | 2015               | 2016 | Изменение, % | 2016    |     |     |     | Изменение, % |       |       |
|----------------------|--------------------|------|--------------|---------|-----|-----|-----|--------------|-------|-------|
|                      | среднего-<br>довые |      | 2016/2015    | квартал |     |     |     | квартал      |       |       |
|                      |                    |      |              | 1-й     | 2-й | 3-й | 4-й | 2/1-й        | 3/2-й | 4/3-й |
| Фосфорные            |                    |      |              |         |     |     |     |              |       |       |
| ДАФ                  | 458                | 45   | −25          | 367     | 351 | 340 | 324 | −4           | −3    | −5    |
| МАФ                  | 459                | 38   | −26          | 353     | 469 | 337 | 320 | 33           | −28   | −24   |
| ТСФ                  | 303                | 91   | −19          | 328     | 282 | 282 | 270 | −14          | 0     | −4    |
| ИРК<br>16-16-16      | 355                | 83   | −20          | 326     | 308 | 277 | 254 | −6           | −10   | −8    |
| Калийные             |                    |      |              |         |     |     |     |              |       |       |
| Спот РОВ<br>Балтика  | 288                | 32   | −19          | 250     | 235 | 222 | 185 | −6           | −6    | −17   |
| Спот РОВ<br>Ванкувер | 385                | 91   | −25          | 283     | 263 | 221 | 215 | −7           | −16   | −3    |

Данные мирового спроса и потребления минеральных удобрений по основным питательным элементам – фосфору, азоту и калию приведены в табл. 1.4 [14].

Таблица 1.4

**Мировой спрос и потребление [14]**

| Год       | Питательное вещество, млн т |       |       | Всего |
|-----------|-----------------------------|-------|-------|-------|
|           | Фосфор                      | Азот  | Калий |       |
| 2006–2007 | 38,1                        | 97,4  | 26,9  | 162,4 |
| 2008      | 38,8                        | 101,0 | 28,3  | 168,1 |
| 2009      | 36,0                        | 99,4  | 24,3  | 159,6 |
| 2010      | 38,1                        | 102,0 | 25,3  | 165,4 |
| 2015      | 44,3                        | 111,1 | 31,4  | 186,8 |

Среднесрочный прогноз, выполненный специалистами IFA [8], показывает, что к 2023–2024 гг. по сравнению с базисным 2018–2019 г. в топ-10 стран по увеличению спроса на минеральные удобрения войдут: Индия, Бразилия, США, Индонезия, Россия, Эфиопия, Пакистан, Украина, Нигерия и Канада. Причем Индия и Бразилия обеспечат 41% ожидаемого чистого увеличения мирового спроса. Самым быстрорастущим рынком по спросу на удобрения останется Индия (плюс 13%) и Бразилия (плюс 13%). В Китае ожидается негативный тренд – минус 2% за счет снижения спроса

на азотные и фосфорные удобрения, однако за счет значительного общего объема спроса на удобрения в Китае (около 1 млн т питательных веществ), Южная Азия к 2023–2024 гг. останется крупнейшим в мире регионом-потребителем удобрений. Восточная Европа и Центральная Азия по оценкам IFA [8] тоже относятся к быстрорастущим рынкам потребления удобрений.

Основным драйвером на рынке фосфорных удобрений на среднесрочную перспективу являются страны Африки, где имеются значительные запасы фосфатного сырья и продолжается активное наращивание мощностей по производству фосфорсодержащих удобрений. На рынке калийных удобрений основной прирост мощностей будут обеспечивать Россия и Беларусь. На рынке азотных удобрений основным драйвером на среднесрочную перспективу останется Китай (где протекает активное выбывание мощностей), а также Индия, в которой ожидается запуск новых производств. Мировые мощности по фосфорным удобрениям к 2021 г. согласно прогнозам вырастут до 111 млн т, появится порядка 25 новых установок. Основное производство будет сконцентрировано в Марокко и Саудовской Аравии.

Как следует из приведенных выше данных, рынок минеральных удобрений (как спрос, так и потребление) является динамично развивающимся и перспективным. Внешние факторы, такие как природные катаклизмы, эпидемии, экономические и политические факторы, безусловно, оказывают на этот рынок значительное влияние, в то же время общемировые тренды, по крайней мере на краткосрочную перспективу, являются достаточно устойчивыми.

Анализ ассортиментной структуры производимых минеральных удобрений показывает, что значительную удельную долю производимых минеральных удобрений составляют комплексные удобрения, включая туки, жидкие удобрения, двойные и полные сложные удобрения (рис. 1.2). Кроме того, большая часть производимых простых удобрений в свою очередь используется для производства комплексных удобрений.

Применение комплексных минеральных удобрений позволяет до 65–70% снизить затраты на их внесение и оптимизировать минеральное питание растений. В последние годы наблюдается растущий подъем интереса к применению комплексных поликомпонентных удобрений, содержащих кальций, серу, магний, железо,

другие микроэлементы, которые имеют большое значение в жизни растений, поскольку оказывают положительное действие как на бедные этими элементами почвы, так и на выход урожая и его качество. Эти элементы участвуют в передвижении фосфора и других элементов в растениях, активируют некоторые ферменты, ускоряют образование углерода, влияют на окислительно-восстановительные процессы в тканях растений и в образовании плодов.

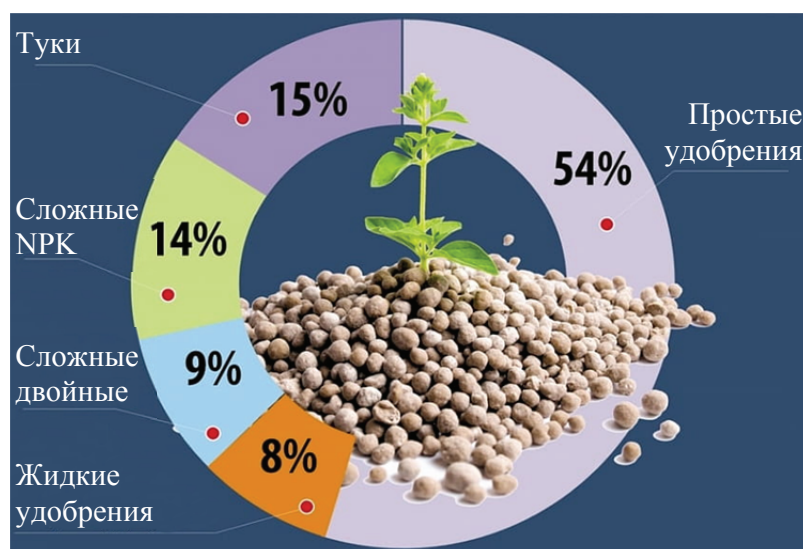


Рис. 1.2. Ассортиментная структура минеральных удобрений в мире [15]

Производство комплексных минеральных удобрений в настоящее время является одним из наиболее развитых сегментов химической промышленности США, Европы, ряда стран СНГ, в частности Республики Казахстан, России и Беларуси.

С распадом Советского Союза применение удобрений в СНГ упало в 90-х годах более чем в 10 раз. В настоящее время, хотя и уступая уровню других крупных сельскохозяйственных рынков, применение удобрений растет – повышается уровень образования и оснащенности фермеров, а также их мотивация и средства для повышения урожайности. В результате российский рынок удобрений демонстрирует один из самых высоких показателей роста в мире.

По данным [16], начиная с середины 80-х годов XX ст. в Российской Федерации практически не строилось новых производств

фосфорсодержащих удобрений, за исключением установки по производству фосфорно-калийных удобрений мощностью 100 тыс. т в год в АО «Метаким» (г. Волхов). Соответственно, все развитие производств комплексных удобрений происходило и происходит за счет модернизации существующих мощностей.

Основные показатели по выпуску и реализации минеральных удобрений в Российской Федерации, свидетельствующие о росте с 2013 по 2016 г., приведены в табл. 1.5. Данные об объемах производства важнейших видов минеральных удобрений приведены в табл. 1.6 [17].

Таблица 1.5

**Основные показатели российского рынка минеральных удобрений  
в 2013–2016 гг. (тыс. т д. в.) [17]**

| Показатель                    | 2013    | 2014   | 2015   | 2016   |
|-------------------------------|---------|--------|--------|--------|
| Загрузка мощностей            | 80,7%   | 86,4%  | 86,6%  | Н. Д.  |
| Ресурсы:                      | 18 371  | 19 671 | 20 430 | 20 386 |
| – производство                | 18327,2 | 19 616 | 19 923 | 20 665 |
| – импорт                      | 44      | 55     | 70     | 84     |
| – изменение запасов           | +109    | +10    | 437,3  | –363   |
| Использование:                |         |        |        |        |
| – продажи на внутреннем рынке | 5 403   | 5 408  | 5 075  | 5 098  |
| – экспорт                     | 13 077  | 14 273 | 15 355 | 15 288 |
| Доля экспорта в производстве  | 71%     | 73%    | 77%    | 74%    |
| Доля импорта в потреблении    | 0,8%    | 1,0%   | 1,4%   | 1,6%   |

Таблица 1.6

**Объем производства важнейших видов минеральных удобрений  
в 2014–2016 гг., тыс. т в физическом весе [17]**

| Удобрения                                             | Год   |       |       | Изменение, % |           |
|-------------------------------------------------------|-------|-------|-------|--------------|-----------|
|                                                       | 2014  | 2015  | 2016  | 2015/2014    | 2016/2015 |
| <b>Азотные удобрения</b>                              |       |       |       |              |           |
| Карбамид (с масс. долей N более 45% в сухом продукте) | 5 155 | 5 635 | 6 393 | 9            | 13        |
| Аммиачная селитра (в т. ч. в водном р-ре)             | 8 214 | 8 822 | 9 082 | 7            | 3         |
| Карбамидно-аммиачная смесь                            | 1 947 | 2 053 | 2 441 | 5            | 19        |
| Сульфат аммония                                       | 1 223 | 1 232 | 1 335 | 1            | 8         |
| <b>Фосфорные удобрения</b>                            |       |       |       |              |           |
| Аммофос                                               | 2 776 | 2 690 | 2 779 | –3           | 3         |
| Диаммофос                                             | 760   | 1 187 | 1 207 | 56           | 2         |



Окончание табл. 1.6

| Удобрения             | Год    |        |        | Изменение, % |           |
|-----------------------|--------|--------|--------|--------------|-----------|
|                       | 2014   | 2015   | 2016   | 2015/2014    | 2016/2015 |
| Комплексные удобрения |        |        |        |              |           |
| НРК                   | 5 658  | 6 190  | 6 219  | 9            | 0,5       |
| Диаммофоска           | 1 764  | 2 205  | 2 330  | 25           | 6         |
| Калийные удобрения    |        |        |        |              |           |
| Хлорид калия          | 12 195 | 11 500 | 10 897 | –6           | –5        |

Необходимо отметить, что среди стран СНГ Российская Федерация обладает существенными конкурентными преимуществами с точки зрения формирования цены на конечную продукцию, поскольку располагает практически всеми собственными как сырьевыми, так и энергетическим ресурсами (рис. 1.3) [18].

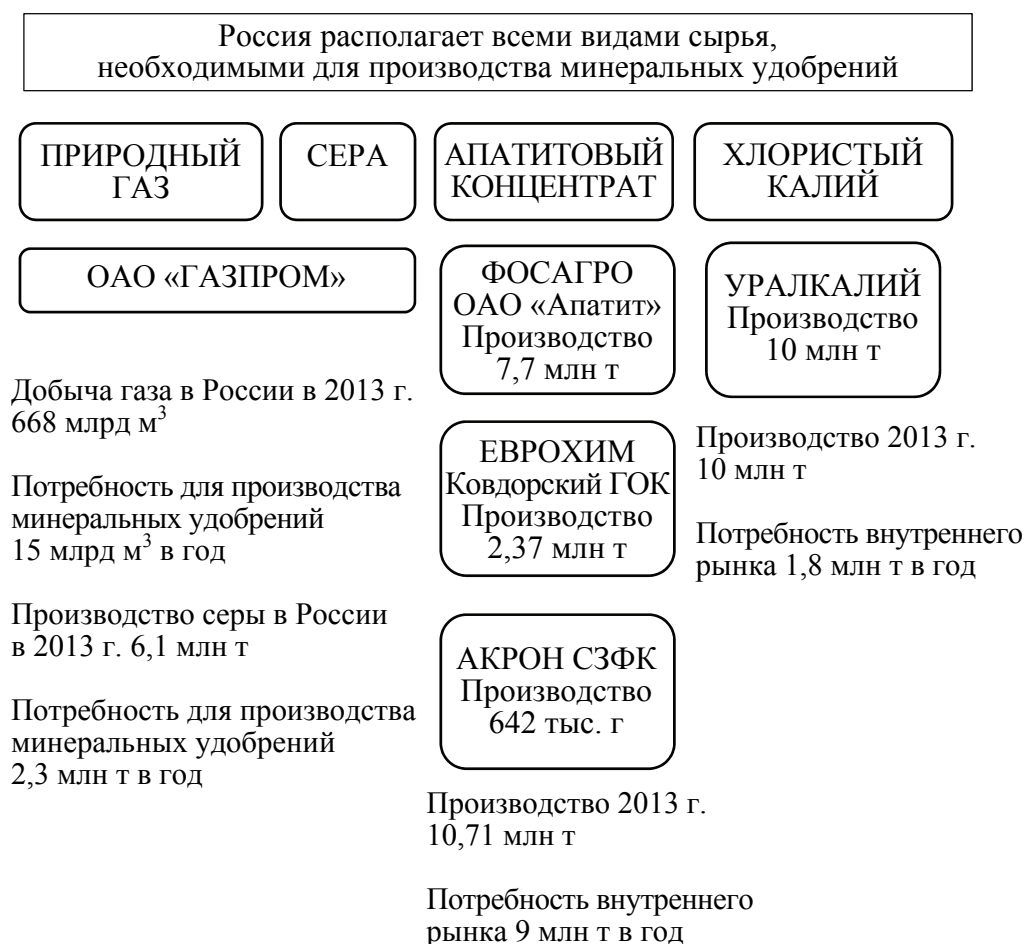


Рис. 1.3. Структура обеспечения сырьем производителей удобрений Российской Федерации в 2014 г. [18]



Структура, объемы производства и реализации комплексных минеральных удобрений в Российской Федерации приведены в табл. 1.7 [19].

Ведущим производителем комплексных удобрений в Республике Казахстан является ТОО «Казфосфат». Основной проблемой производства комплексных удобрений в стране, при наличии сырьевой базы в фосфоритоносном бассейне Каратау Жамбылской области и Чилисайского месторождения фосфоритов, расположенного в Актюбинской области, является нестабильность не только в поставке энергетических ресурсов, но и цены на них, а также риски сельхозпроизводителей получить убытки из-за повышения цен на горюче-смазочные материалы и минеральные удобрения.

Таблица 1.7

**Структура производства и реализации удобрений  
компаниями Российской Федерации [19]**

| Предприятие<br>(данные за 2016 г.) | Производство NPK,<br>тыс. т | Доля реализации<br>на рынок РФ, % |
|------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| ФосАгро                            | 2133,8                      | 40,9                              |
| Акрон                              | 1867,9                      | 14,1                              |
| МУ Россошь                         | 1171,5                      | 7,8                               |
| Уралхим                            | 728,9                       | 18,0                              |
| Еврохим                            | 447,1                       | 10,6                              |
| Прочие                             | 71,50                       | 41,3                              |
| <i>Итого</i>                       | <i>6420,7</i>               | <i>22,3</i>                       |

В Республике Казахстан наряду с крупнейшим фосфоритным бассейном Каратау, сформированным из труднообогатимых фосфоритов пластового типа, на основе которых в ТОО «Казфосфат» производят фосфорсодержащие продукты, имеются также и легкообогатимые фосфориты Чилисайского месторождения ракушечного типа.

Рынок минеральных удобрений Республики Казахстан находится в сложном состоянии, так как страна входит в список стран с самым низким показателем применения минеральных удобрений на один гектар сельхозугодий аграрного сектора экономики. В связи с тем, что это не может способствовать росту урожайности посевных площадей, проблему необходимо решать комплексно, выстраивая заново рынок минеральных удобрений. По данным,

приведенным на встрече журналистов с председателем правления Казахстанского института развития индустрии (КИРИ) при Министерстве по инвестициям и развитию Республики Казахстан Айдын Кульсейтовым, потребление удобрений в Казахстане составляет 4,9 кг удобрений на один гектар освоенных площадей сельхозземель, в то время как на посевных площадях в Кыргызстане на один гектар этот показатель в пять раз выше и составляет 22 кг/га, а в Узбекистане – 150 кг/га, в России применяют 39 кг/га, в Беларуси 50–60 кг/га [20]. В странах дальнего зарубежья – фермерские хозяйства Германии, Франции, США применяют порядка 400–600 кг/га, а в Нидерландах, имеющих очень ограниченные посевные площади, – 750 кг/га.

Эти цифры свидетельствуют о том, что Республика Казахстан меньше всего потребляет удобрений на гектар, не восполняя почву фосфором, калием и азотом, которые выносятся из почвы с сельскохозяйственной продукцией, что приводит к истощению и деградации почв сельскохозяйственного назначения.

Повышение потребления удобрений до 10 кг/га позволит до 150% повысить загрузку производственных мощностей ТОО «Каз-Азот» и ТОО «Казфосфат» – ведущих производителей аммиачной селитры и фосфора; увеличить применение минеральных удобрений на отечественных посевных сельхозугодиях. Это дает возможность полностью закрыть потребности внутреннего рынка в минеральных удобрениях и не закупать из России калийсодержащие удобрения, так как в Казахстане имеется свое месторождение калийных руд, которое необходимо разработать, и создать широкую сеть дистрибуции [20].

«Выходу предприятий химической отрасли по производству минеральных удобрений Республики Казахстан на новый уровень будет способствовать проводимая в настоящее время работа по поиску новых проектов ТОО „Еврохим” по производству сложных удобрений и ТОО „Батыс калий” по калийным удобрениям, а также работа по реализации совместных проектов с Китаем и Индией для обеспечения продукции с гарантированным сбытом. Это позволит к 2019 году увеличить объем производства минеральных удобрений в 1,7 раза по сравнению с 2014 годом», – отмечено председателем Комитета индустриального развития и промышленной безопасности МИР Республики Казахстан на пресс-конференции в Службе центральных коммуникаций [21].

Республика Беларусь, несмотря на отсутствие собственной сырьевой базы для получения фосфорсодержащих удобрений, располагает значительными мощностями по производству комплексных минеральных удобрений. Так, в 2016 г. Беларусь находилась на 12-м месте среди мировых экспортеров смешанных удобрений. Основными производителями являются ОАО «Гомельский химический завод» и ОАО «Беларуськалий».

В качестве калийсодержащего сырья используется хлористый калий. Республика Беларусь располагает одними из крупнейших в мире месторождений калийных солей (Старобинское, Петриковское и др.). По данным [8], ОАО «Беларуськалий» обеспечено запасами калийных солей до 2142 г. Планируется, что после завершения строительства нового Петриковского горно-обогатительного комбината в 2022 г. предприятие нарастит производственные мощности калийных удобрений до 15,5 млн т в год. Республика Беларусь также располагает собственными мощностями по производству азотных удобрений на базе ОАО «Гродно Азот». Производимые предприятием азотные удобрения, в частности карбамид, сульфат аммония, аммиак, используются в качестве азотсодержащего компонента при получении комплексных удобрений.

По данным ИПА НАНБ, потребность Республики Беларусь в комплексных удобрениях для основного внесения в почву на 2020 г. составляет около 1700 тыс. т в физическом весе, или 860 тыс. т действующего вещества.

На базе первого рудоуправления ОАО «Беларуськалий» функционирует установка сухого тукосмешения производительностью 140 тыс. т в год смешанных удобрений различных марок в физическом весе. Цех по производству комплексных NPK удобрений, проектной мощностью 240 000 т в год в физическом весе, введен в эксплуатацию в 2013 г. на площадке 3-го рудоуправления этого предприятия. Основными марками производимых NPK удобрений являются: 7-20-30, 6-18-34, 13-13-21, 9-25-25, 15-15-15. Технологическая схема производства базируется на использовании в качестве исходного сырья готовых видов удобрений: аммофоса, диаммофоса, карбамида, сульфата аммония, хлорида калия и предусматривает их предварительное измельчение с последующим смешением, паровой грануляцией методом окатывания, сушку и кондиционирование с использованием традиционного оборудования. Кроме того, на базе введенного в 2019 г. в эксплуатацию цеха

нитрата калия совместного предприятия «ООО Белкалий-Мигао» (промплощадка четвертого рудоправления ОАО «Беларуськалий») организовано производство двойных НК удобрений проектной мощностью 124 тыс. т в год [22].

Производство комплексных удобрений на ОАО «Гомельский химический завод» базируется на химической (кислотной) переработке фосфатных руд (апатитов, фосфоритов) с использованием серной кислоты и получением целевых продуктов – суперфосфатов, либо полупродукта – экстракционной фосфорной кислоты, которая в свою очередь перерабатывается с получением комплексных NP и NPK удобрений. Более 70% продукции, преимущественно NPK удобрения, поставляется на экспорт. Так, доля Гомельского химического завода на рынке NPK удобрений Литвы достигает 31%, Украины – 18% [19].

Основными видами выпускаемой продукции являются аммофос, аммонизированный суперфосфат, азотно-фосфорно-калийные удобрения различных марок, тукосмеси. С 2017 г. цех гранулированного аммофоса полностью переведен на выпуск NPK удобрений. Мощность цеха по производству марки 8 : 19 : 29 составляет 390 тыс. т в год натуре. Мощность цеха двойного суперфосфата марки 6 : 24 : 12 составляет 300 тыс. т в год натуре. Суммарная годовая мощность предприятия по выпуску минеральных удобрений превышает 850 тыс. т [19].

Начиная с 2000 г. основные производства минеральных удобрений на ОАО «Гомельский химический завод» подверглись существенной реконструкции, включающей как реконструкцию технологического процесса и основного оборудования, так и значительное изменение ассортимента выпускаемых комплексных удобрений. Характерной ее особенностью явилась ресурсосберегающая направленность, предусматривающая разработку гибких, ресурсо- и энергосберегающих технологических процессов, а также новых форм комплексных минеральных удобрений, сбалансированных по содержанию и соотношению макро- и микроэлементов для отдельных культур или групп культур, что соответствует передовым мировым тенденциям в области производства и применения минеральных удобрений, а также рекомендациям ученых-агрохимиков [23–24].

В результате совместной работы специалистов завода с учеными Белорусского государственного технологического университета

под руководством профессора Дормешкина О. Б. и ИПА НАНБ под руководством академика Лапы В. В. разработаны и освоены для вне-сения под основные сельскохозяйственные культуры для почв различного уровня плодородия свыше 84 марок твердых и жидких комплексных удобрений, содержащих макроэлементы (азот, фосфор, калий) и, при необходимости, серу, натрий, магний, биологически активные соединения и микроэлементы (медь, марганец, бор, цинк, молибден – в зависимости от потребности культуры) (табл. 1.8). Для некорневых подкормок при вегетации растений разработаны удобрения жидкие комплексные, в том числе и бесхлорные.

Стратегия развития ОАО «Гомельский химический завод» до 2030 г. предусматривает два варианта [8].

По первому – оптимистичному, производство удобрений должно быть удвоено к уровню 2019 г. за счет строительства нового цеха NPK удобрений мощностью 600 тыс. т.

По второму – оптимальному, увеличение мощности составит 20–25% за счет дальнейшей модернизации действующих производств. Основной задачей, определяющей, какой из вариантов будет реализован, является поиск инвесторов, обладающих не только финансовыми, но и сырьевыми ресурсами, в частности фосфатным сырьем.

Таблица 1.8

**Ассортимент комплексных удобрений  
для сельскохозяйственных культур,  
производимых на ОАО «Гомельский химический завод»**

| Культура                                                    | Марка удобрения (NPK)<br>для почв разного уровня плодородия         |
|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| <b>Удобрения комплексные для основного внесения в почву</b> |                                                                     |
| Озимые зерновые культуры                                    | 5-16-35; 7-21-36; 7-16-31 (Cu, Mn, регулятор роста растений)        |
| Яровые зерновые культуры                                    | 13-11-18; 16-12-20; 14-11-19; 13-8-17 (Cu, Mn, S, регулятор роста)  |
| Пивоваренный ячмень                                         | 9-13-18; 9-18-24; 8-14-20; 10-18-22; 13-19-25; 10-16-19 (Cu, Mn, S) |
| Крупяные культуры                                           | 10-19-25; 16-12-20; 13-7-15; 13-9-17 (B, Zn, Fe)                    |
| Лен-долгунец                                                | 5-16-35; 6-21-32; 7-15-29 (B, Zn, Fe)                               |
| Лен масличный                                               | 10-12-20; 12-14-28; 13-11-22; 13-8-14 (B, Zn, Fe)                   |
| Сахарная свекла                                             | 13-(10-12)-19; 16-12-20; 14-8-18; 17-9-22 (Na, S, B, Mn)            |
| Озимый рапс                                                 | 6-20-30; 8-18-25; 7:16:31; 5-16-35 (S, B, Mn)                       |

Окончание табл. 1.8

| Культура                                                        | Марка удобрения (NPK)<br>для почв разного уровня плодородия           |
|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Картофель                                                       | 13-8-17; 16-12-24; 14-11-18, 14-12-21 (B, S, Cu, Mn, регулятор роста) |
| Бобовые и зернобобовые культуры                                 | 5-18-35; 6-21-32; 7-20-30; 7-17-31 (B, Mo, регулятор роста растений)  |
| Кукуруза                                                        | 14-13-20; 15-12-18; 14-10-18 (Zn, B, Cu, Mn, Co)                      |
| Морковь                                                         | 16-12-20; 14-10-19; 13-12-19; 13-7-15 (S, B, Cu)                      |
| Столовая свекла                                                 | 16-12-20; 13-12-19; 13-7-17 (S, B, Na, Mn, регулятор роста растений)  |
| Капуста                                                         | 16-12-20; 13-12-19; 13-7-19 (S, B, Zn, Mo)                            |
| Подсолнечник                                                    | 10-18-22; 13-11-19; 14-12-20; 16-12-20 (Mg, B, Cu, Mn)                |
| Однолетние бобово-злаковые и злаковые травосмеси                | 14-10-19; 16-12-20 (B, Cu, Mn)                                        |
| Многолетние бобово-злаковые травосмеси                          | 7-15-30; 8-15-28; 8-17-27 (B, Mo, Zn), 7-0-24                         |
| Многолетние бобово-злаковые и злаковые травосмеси               | Удобрения жидкие азотно-калийные (NK)<br>10-0-12; 12-0-12; 17-0-10    |
| Хмель                                                           | 13-9-19; 13-12-19, 13-12-21 (S, B, Zn, Cu, Fe)                        |
| Зеленые насаждения (городское озеленение)                       | 13-7-15; 13-11-21; 16-12-20; 7-20-30; 5-16-35 (S, Mg, B, Mo)          |
| <i>Всего: 84 марки (твердых и жидких комплексных удобрений)</i> |                                                                       |



## 1.2. Почвенный покров и протекающие в нем ионообменные процессы

Ионообменные процессы, протекающие в почве, имеют важное значение, а их знание является необходимым для понимания механизма питания растений. Однако конкретное проявление этих процессов в сложных почвенных системах недостаточно изучены. Ионообменные процессы сами по себе являются смешанными, и их механизм основывается на описании хорошо разработанной термодинамики, не требующей знания механизмов процессов, а только владения начальным и конечным состоянием ионообменных систем в почве [25]. Систематические исследования по ионообменной поглощающей способности почв и интерес к почвообменным процессам основаны на том, что они играют существенную роль в



почвообразовании и ее функционировании. Так например, еще во II столетии до нашей эры Аристотель отметил способность того, что почва мешает отслаивать морскую воду в процессе фильтрации. Один из выдающихся физико-химиков и почвоведов, основоположников современной химии почв Гедройц К. К. значение ионообменной поглотительной способности почвы характеризует следующим выражением: «Этот вид поглотительной способности почвы играет особенно существенную роль во всех почвенных процессах, и вместе с тем он является наименее изученным» [26].

Ионообменная поглощающая способность почвы является ее функциональным свойством, а реализуемый этой способностью ионообменный процесс – универсальный физико-химический механизм, регулирующий перераспределение ионов между поверхностью почвенных частиц и почвенным раствором. Эти процессы происходят в период внешних изменений состава твердых и жидких фаз почвы в результате естественных и антропологических воздействий рельефа местности, климатических условий, наличия живых организмов в почве и от деятельности человека. Влияния этих факторов на основе молекулярного уровня были изучены в начале прошлого столетия К. К. Гедройцем, Д. Хиссинком, У. Келли, А. Зигмундом, которые разработали ионнообменную химическую теорию образования засоленных почв, происходящее в три этапа [25]:

- обогащение почвы поглощаемым из почвенного раствора натрием за счет ионообменных процессов, а также изменение дисперсности и растворимости компонентов почвы;

- вымывание (десорбция) из почвы натрия под влиянием изменившихся внешних условий, например увеличение количества осадков;

- образование соды и подщелачивание почвы за счет обменной реакции поглощенного натрия кальцием из  $\text{CaCO}_3$ , присутствующих в почве.

Эти последние две стадии приводят к выщелачиванию из верхних горизонтов высокодисперсных и растворенных компонентов почвы, которые, в свою очередь, приводят к формированию специфического профиля засоленных почв, особенно в хлопкосеящих регионах Южного Казахстана и Центральной Азии.

Изменения состава обменных катионов и влияние на физические свойства почвы приводят к изменению поверхностных слоевых свойств почвенных частиц. Это может привести к изменению дисперсности, пептизируемости, агрегатного состояния

восприимчивости почвы, структуры и ее водно-физических характеристик, а также физического состояния почвы.

Рост доли ионов натрия  $\text{Na}^+$  в сумме обменных катионов приводит к уменьшению водопрочных свойств почвы и ее разрушению, увеличению количества и содержания высокодисперсных фракций в почвенном покрове, что вызывает пептизацию тонкодисперсных частиц, повышает их гигроскопичность, набухание, липкость почвенных частиц и ее слитность, ухудшает водно-воздушный и тепловой режим, хорошо обоснованных Антиповым-Каратаевым и приведенны на рис. 1.4 [27].

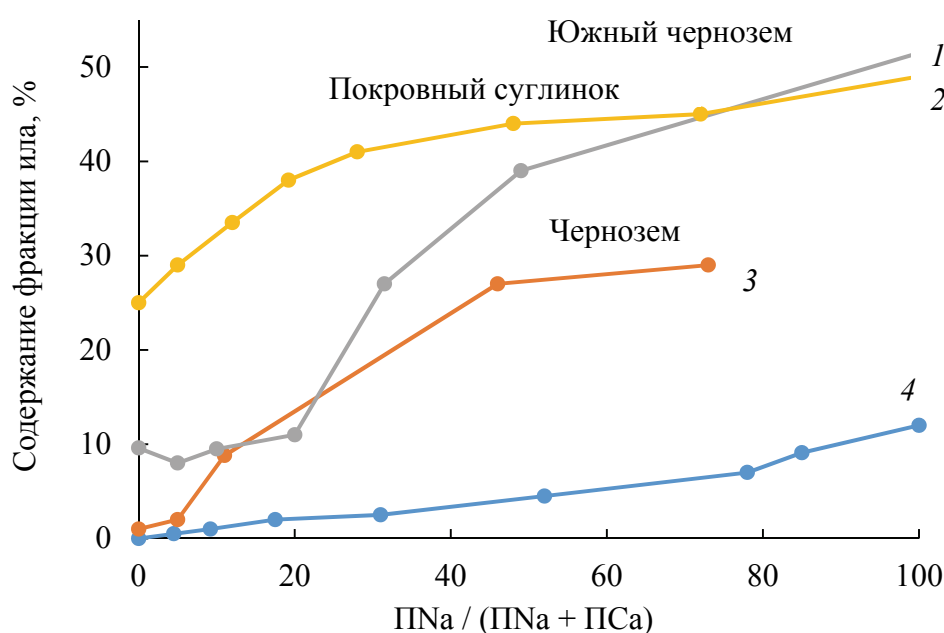


Рис. 1.4. Зависимость изменения содержания крупности ила в почвах от поглощения находящегося в обменных катионах натрия [27]:

1, 2 – частицы меньше 2 мкм; 3, 4 – частицы меньше 1 мкм

Повышение содержания ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в общей сумме обменных катионов оказывает обратное влияние. Поливалентные катионы  $\text{Ca}^{2+}$  значительно влияют на химический состав почвы, обеспечивая связующие звенья между органическими веществами почвы и поверхностными частицами, что установлено Александровой в 1980 г. Появление мостиковых связей способствует образованию органоминеральных соединений, играющих важную роль в функционировании почвы и широко применяющихся для ее промывки [25]. Следует заметить, что ионы щелочноземельных металлов железа и



алюминия противостоят этим процессам, так как обменные реакции с участием ионов водорода и алюминия регулируют рН почвенного раствора, его солевой состав, кислотно-основную буферную способность почвы, содержание ионов  $H^+$  и  $Al_3^+$ , определяя обменную и гидролитическую кислотность почвы.

Прямым доказательством механизма питания почвенным раствором, способствующим протеканию обменных реакций на основе катионного обмена и являющимся резервом в обеспечении минералами растений, установлено опытами Хорченко и др. (1974 г.). В ходе исследования смесь синтетических ионообменных смол с катионо- и анионообменной функцией в определенных пропорциях насыщалась элементами минерального питания растений и на этих «ионитных почвах с использованием дистиллированной воды» выращивали 5–6 урожаев картофеля и других культур, без внесения дополнительного количества минеральных удобрений, что описано в работе [25]. Показано, что этот способ применяется при выращивании растений и обеспечении жизнедеятельности экипажей при долговременных космических экспедициях и позволяет применять их для направленного изменения свойств почвы с помощью химической мелиорации засоленных почв, снижения щелочности в щелочных и кислотности в кислых почвах [25].

Множество способов и методов получения комплексных минеральных удобрений, содержащих в своем составе два и более питательных элементов, широко освещены в трудах ученых и практиков-исследователей, таких как Позин М. Е., Копылев Б. А., Соколовский А. А., Кочетков В. Н., Эвенчик С. Д., Бродский А. А., Беремжанов А. А., Бугенов Е. С., Джусипбеков М. Ж., Набиев М. Н., Усманов С., Серазетдинов Д. З., Кармышев А. А., Кононов А. В., Яхантова Е. Л., Петропавловский И. А., Сейтмагзимов А. С., Молдабеков Ш. М., Дмитриевский Б. А., Жантасов К. Т., Воробьев Н. И., Печковский В. В., Дормешкин О. Б., Алдашов Б. А., Лисица В. М., Бисембаев О. К., и многих других.

Экстракционное выщелачивание фосфатов с середины прошлого столетия лежало в основе кислотного разложения сырья минеральными кислотами (серной, фосфорной, азотной).

Используемое при получении минерального удобрения «сырье» — тонко измельченные фосфориты или так называемые концентраты их первичного обогащения за рубежом именуются как *phosphate rocks* (фосфатные породы) или *indigenous phosphate* (местные фосфаты), а

в России и странах СНГ – «фосфоритная мука». По данным Всемирной продовольственной организации ООН-ФАО, потребление фосфоритной муки к концу 70-х годов XX столетия достигло 6 млн т в пересчете на  $P_2O_5$  от общего количества применявшихся удобрений. С конца 70-х годов доля выпуска и потребления фосфоритной муки сократилась до 1,7% в 90-х годах в балансе фосфорных удобрений и в настоящее время составляет не более 1,5%. Эти изменения обусловлены прекращением производства фосфоритной муки в странах бывшего СССР, в Китае и Индии. В то же время, во многих развивающихся странах Африки, Азии и Латинской Америки нет финансовых возможностей для организации производства либо импорта химических удобрений, поэтому в качестве удобрений там применяются сырые фосфаты – фосфоритную муку.

Цены на сырые фосфаты, то есть на фосфоритную муку, на мировом рынке во много раз ниже, чем на химические удобрения.

Критерием реакционной способности фосфатов является показатель их лимонной растворимости, то есть растворимость в 2%-ном растворе лимонной кислоты, который близок по своей химической активности к почвенным растворам и выражается процентным отношением количества лимонно-растворимого фосфата к общему его содержанию в продукте. Однако общепринятого подхода к определению лимонной растворимости нет, что в значительной мере объясняется расхождением в оценке этого свойства фосфоритов одного и того же месторождения. Еще более значительными выступают эти расхождения при сравнении данных о фосфоритном сырье отечественных и зарубежных месторождений. Агрономическими испытаниями показано, что лишь малая доля фосфора, внесенного в почву с фосфоритовой мукой, усваивается растениями в первый год вегетационного периода. Полное усвоение фосмуки растягивается на многие годы [28–30].



### **1.3. Роль фосфора в питании растений**

В образовании растительной ткани, в росте и развитии растений принимают участие около 60 химических элементов Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Основу растительной ткани

составляют углерод, кислород и водород, на долю которых приходится около 90% сухой массы растений. От 8 до 9% растительной массы составляют азот, фосфор, калий, кальций, магний, сера [31]. На долю остальных элементов приходится всего 1–2% сухой массы растений. К их числу относятся такие жизненно важные элементы, как бор, железо, медь, марганец, цинк, молибден, кобальт и др. Углерод, водород и кислород растения извлекают из воды и воздуха в результате реакций фотосинтеза. Остальные элементы они извлекают из почвенных растворов, в результате чего их содержание в почве уменьшается. Наибольшее значение для жизнедеятельности растений имеют азот, фосфор и калий, которые называют питательными макроэлементами. Каждый из элементов играет свою важную роль в жизнедеятельности растений, животных и человека, причем компенсация недостатка одних элементов другими не возможна.

Азот входит в состав белков, являющихся составной частью растительной и животной ткани и одним из важнейших компонентов пищи человека. Ежедневно с продуктами питания человек употребляет 70–100 г белков, содержащих 13–16 г азота [32]. Организм человека или животных не может использовать для синтеза белков элементарный азот и его соединения. Такой способностью обладают только растения, которые извлекают азот из почвенных растворов и превращают его в белки, накапливающиеся в зерне, клубнях, соломе, корнях и листьях растений. Кроме того, азот входит в состав хлорофилла, с помощью которого растения ассимилируют углерод из находящегося в атмосфере диоксида углерода.

Калий требуется для поддержания активного состояния и высокой реакционной способности растительных клеток. Он улучшает водный режим, способствует обмену веществ и образованию углеводов. Содержание калия в сухой массе растений достигает 4–5% в пересчете на  $K_2O$  [33].

Важнейшим биогенным элементом, необходимым для жизнедеятельности всех организмов, является фосфор. Соединения фосфора с кислородом (фосфорные кислоты и фосфаты), являясь самыми распространенными в природе, имеют исключительно важное значение для существования и развития растительного и животного мира. Не случайно фосфор назван ключом жизни.

Без фосфора не может существовать ни одна живая клетка. При участии фосфора осуществляется углеводный обмен в растениях. Фосфор принимает активное участие в биосинтезе сахарозы,

ферментативных превращениях форм углеводов, в их передвижении, оттоке в клубни картофеля, корнеплоды сахарной свеклы и т. д. В связи с этим фосфорные удобрения положительно влияют на накопление в растениях крахмала, сахаров, других углеводов, улучшают качество растений. Фосфор также благоприятствует накоплению в плодах красящих и ароматических веществ.

Соединения фосфора входят в состав растительной ткани в виде сложных белков-нуклеопротеидов, которые содержат до 1,6% фосфора в пересчете на  $P_2O_5$  [33]. Они содержатся во многих жизненно важных веществах растительной ткани, в ферментах и витаминах, которые играют важную роль в дыхании и размножении растений. Усиление питания фосфором увеличивает количество семян, то есть долю зерна в урожае зерновых культур, способствует повышению засухоустойчивости и морозостойкости растений, повышает в них содержание ценных веществ – крахмала в картофеле, сахара в сахарной свекле [32].

Особенно чувствительны к недостатку фосфора растения в начальных фазах роста и развития, когда их корневая система обладает слабой усвояющей способностью. Замечено, что в начальные стадии развития сельскохозяйственные культуры интенсивнее поглощают фосфаты, чем в последующие периоды роста. Оптимальное фосфорное питание в начальный период роста и развития растений способствует развитию корневой системы – она глубже проникает в почву и ветвится, что усиливает снабжение растений влагой и питательными элементами. Фосфор способствует более экономному расходованию влаги. Это имеет особенно большое значение в засушливые периоды.

В минеральной форме фосфор находится в растениях в виде солей ортофосфорной кислоты с кальцием, магнием, калием, аммонием и другими катионами. В связи с тем, что фосфор усиливает способность растительных клеток удерживать воду, он повышает устойчивость растений к засухам и низким температурам. Хорошее фосфорное питание улучшает перезимовку озимых культур благодаря остаточному накоплению сахаров в узлах кущения с осени.

При пониженных температурах (10–11°C) затрудняется использование растениями фосфора. Понижение температуры до 5–7°C незначительно влияет на поступление калия в растения, но резко уменьшает поглощение ими азота и фосфора. Увеличением доз фосфорных удобрений можно усилить поглощение фосфора и снизить отрицательное влияние холодов на растения [34].

Фосфор снижает токсичность алюминия, марганца и железа. Благодаря тому, что фосфор связывает подвижный алюминий почвы, фиксирует его в корневой системе, улучшается углеводный и азотный обмен в растениях. При высоком содержании в почве меди снижается потребление растениями фосфора и увеличивается эффективность использования фосфорных удобрений. Применение цинковых удобрений снижает поступление в растения фосфора. Фосфор является спутником азота и белковых соединений. Содержание фосфора в растениях в 2–3 раза меньше, чем азота. Поэтому дозы азотных и фосфорных удобрений должны быть сбалансированными.

Большое значение имеет фосфор в жизни человека и сельскохозяйственных животных. Фосфор – биогенный элемент, без него невозможна деятельность головного мозга, скелетных и сердечных мышц. Фосфор участвует в трансмембранном транспорте веществ, входит в состав ряда ферментов. Фосфатные группы, присоединяясь к аденозиндифосфорной кислоте (АДФ), образуют аденозинтрифосфорную кислоту (АТФ), которая является универсальным источником энергии и обеспечивает физиологическую деятельность клеток организма. Он входит в состав костной ткани и играет незаменимую роль в процессах, от которых зависят основные жизненные функции организма (обмен веществ, размножение и т. д.). Зубная эмаль – это тоже соединение фосфора, которое по составу и кристаллическому строению соответствует важнейшему минералу фосфора – апатиту. Тело человека содержит в среднем около 1,5 кг фосфора, из которого 1,4 кг приходится на кости, около 130 г на мышцы и 12 г – на нервы и мозг. Суточная потребность в фосфоре – 1,0–1,5 г. Отмечается достоверная связь между содержанием фосфора в кормах и продуктивностью животных. Оптимальное содержание фосфора в кормах – 0,35–0,50% сухого вещества.

Обеспеченность растений фосфором во многом зависит от запасов его в почве, степени подвижности, гранулометрического состава и ряда других условий, влияющих на использование фосфора из почвы и удобрений.

Важным показателем потенциального плодородия почв является содержание валового фосфора. Он состоит из органических и минеральных соединений. Общее содержание фосфора может колебаться в зависимости от гранулометрического состава почвы, от особенности материнской породы, генезиса.

Верхние горизонты, как правило, независимо от типа почвы и гранулометрического состава, больше содержат общего фосфора, чем нижележащие. Это связано с биологическим фактором и деятельностью человека. Развитие почвообразовательного процесса связано с постепенным переносом фосфатов корневой системой растений из нижележащих горизонтов в верхние.

Органические и минеральные фосфаты находятся в состоянии взаимопревращений. Соотношение между этими формами фосфора определяется направленностью почвообразования. В дерново-подзолистых почвах минеральные фосфаты преобладают над органическими. Содержание органического фосфора в этих почвах составляет 16–48% от общего и в тяжелых почвах оно выше, чем в легких. В отличие от дерново-подзолистых почв в торфяно-болотных почвах, наоборот, содержание органических фосфатов преобладает над минеральными и достигает 70% [35]. Процессы превращения недоступных для растений минеральных и органических соединений фосфора в усвояемую форму протекают очень медленно. Источником фосфора в природе, в отличие от азота, служит не атмосфера, а горные породы вулканического происхождения, а также осадочные отложения, образовавшиеся в прошлые геологические эпохи.

Растениями усваивается около 25% внесенных фосфорных удобрений, а 75% – связывается в почвах в труднорастворимые фосфаты. Недостаток фосфора в почве нарушает обмен веществ и энергии в растениях, что тормозит их развитие, задерживает созревание и снижает урожай [33].

Несмотря на большие общие запасы фосфора в почве, его доступных соединений содержится обычно мало, и чтобы получать высокие устойчивые урожаи сельскохозяйственных культур, необходимо его искусственное введение в почву в составе фосфорсодержащих удобрений.



## **1.4. Основные виды фосфорсодержащих удобрений**

Ассортимент фосфорсодержащих удобрений представлен двумя большими группами: простыми (односторонними) фосфорными удобрениями, в состав которых входит только один пита-



тельный элемент – фосфор, и комплексными, которые в свою очередь подразделяются на двойные и тройные (полные). Двойные комплексные удобрения содержат в своем составе два питательных элемента и подразделяются на азотно-фосфорные (NP удобрения) и калийно-фосфорные (PK удобрения). В качестве двойных удобрений используются индивидуальные соли – фосфаты аммония, фосфаты калия и др. Тройные, или полные, комплексные минеральные удобрения (NPK удобрения) содержат в своем составе все три питательных элемента.

Большинство фосфорных и комплексных минеральных удобрений представляют собой разнообразные соли ортофосфорной кислоты, а также технические продукты, получаемые в результате механического измельчения или термообработки природных фосфатов. Технологические процессы их производства генетически связаны с процессами производства фосфорной кислоты, оксида фосфора (V) и элементарного фосфора, поскольку опираются на одно и то же природное фосфатное сырье и имеют близкую технологическую и аппаратную базы. Детальному рассмотрению отдельных видов фосфорсодержащих удобрений, а также физико-химическим основам и технологии их получения посвящено большое количество литературы [4–6, 32, 36–37], поэтому кратко остановимся на основных видах фосфорсодержащих удобрений.

Наиболее дешевое фосфорное удобрение – **фосфоритная мука**. Фосфор содержится в ней в виде нерастворимого в воде фосфата кальция  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . По внешнему виду фосмука представляет собой тонкоизмельченный порошок темно-серого цвета. Применяют фосфоритную муку на кислых, подзолистых почвах, на оподзоленных и выщелоченных черноземах и на красноземах для ослабления вредной для растений и микроорганизмов кислотности почвы. Содержание основных макроэлементов в удобрении: фосфор – 20%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , кальций – 28–32%, также для питания растений удобрение содержит широкий спектр микроэлементов: Fe, Zn, Mn, K, Co, причем содержание микроэлементов в фосфоритной муке адекватно их среднему нормальному уровню концентраций в почвах. Производство фосфоритной муки из природного фосфорита сводится к предварительному крупному дроблению больших желваков руды на молотковых или щековых дробилках, сушке фосфорита во вращающихся барабанных сушилках дымовыми газами для понижения влажности материала от 10–15 до 2%, последующему

среднему дроблению и мелкому помолу. Отделение размолотого материала от более крупных частиц, возвращаемых на помол, производится с помощью воздушного сепаратора.

К однокомпонентным содержащим фосфор в водорастворимой форме относятся рассмотренные ниже удобрения.

**Суперфосфат простой** – гранулированное фосфорное удобрение, содержащее в зависимости от вида исходного сырья от  $15 \pm 1\%$  (для фосфоритов Каратау) до  $20 \pm 1\%$  (для апатитового концентрата) фосфора в усвояемой форме в пересчете на  $P_2O_5$ . В составе суперфосфата также находится от 1,5 до 2,5% азота (для аммонизированного суперфосфата), 10% серы, 17% кальция, 0,5% магния. Получают разложением природных фосфатов – апатитового концентрата или фосфоритной муки – серной кислотой. Минералогический состав суперфосфата сложный. Основными фазами являются:  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ ,  $CaSO_4 \cdot nH_2O$  с примесью неразложенных минералов, кремнегеля и др. На стадии разложения за счет неполноты протекания реакции разложения фосфатного сырья суперфосфатная суспензия содержит до 5% свободной ортофосфорной кислоты, которая на последующих стадиях нейтрализуется карбонатами кальция либо аммиаком. В последнем случае конечный продукт содержит до 2,5% азота.

**Суперфосфат двойной** – гранулированное минеральное фосфорное удобрение, получаемое разложением апатитового концентрата фосфорной кислотой. Содержание усвояемых форм фосфора в двойном суперфосфате составляет от  $43 \pm 1\%$  (для марки Б) до  $46 \pm 1\%$  (для марки А) в пересчете на  $P_2O_5$ , в том числе от 5,5 до 6,5% в форме свободной фосфорной кислоты. Основной фосфорсодержащий компонент – моногидрат дигидроортофосфата кальция  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ . По сравнению с простым суперфосфатом отличается небольшим содержанием других примесей и не имеет балласта – сульфата кальция. Однако получение двойного суперфосфата требуемого качества возможно только при использовании высококачественного фосфатного сырья – апатитового концентрата. Данное удобрение применяется на любых почвах преимущественно для основного внесения, может использоваться для подкормок. Особенно эффективно на щелочных и нейтральных почвах.

В случае использования на стадии разложения фосфатного сырья смеси фосфорной и серной кислот получаемый продукт –



**обогащенный суперфосфат**, по содержанию  $P_2O_5$  занимает промежуточное положение между простым и двойным суперфосфатом.

**Суперфосфат аммонизированный.** Производство аммонизированного суперфосфата введено в эксплуатацию в 1994 г. на базе цеха аммофосфата ОАО «Гомельский химический завод». Технология, разработанная специалистами предприятия совместно с учеными кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии (ТНВиОХТ) БГТУ, основана на сернокислотном разложении фосфатного сырья по поточной технологии с частичным введением на стадии разложения оборотной фосфорной кислоты с последующей аммонизацией нерасфильтрованной фосфорнокислой суспензии, ее гранулированием и сушкой в аппарате БГС [38–39]. Суммарное содержание питательных веществ в аммонизированном суперфосфате достигает 41%, что приближает его по этому показателю к двойному суперфосфату, однако продукт содержит дополнительно от 4 до 8% серы, дефицит которой наблюдается на ряде почв. Согласно ТУ 00203714.008-95 выпускаются следующие марки продукта: 7 : 22; 7 : 25; 8 : 30; 8 : 33 и др.

**Преципитат** – техническое название «кальцийгидрофосфат» ( $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ), фосфорное удобрение и минеральная подкормка для животных. Удобрение – тонкодисперсный порошок от белого до серого цвета, содержит 22–38%  $P_2O_5$  (в зависимости от качества исходного фосфатного сырья) в цитратнорастворимой форме.

К комплексным фосфорсодержащим относятся следующие удобрения.

**Диаммонийфосфат**  $((NH_4)_2HPO_4)$  и **моноаммонийфосфат**  $(NH_4H_2PO_4)$  – высококонцентрированные, водорастворимые NP удобрения, получаемые путем нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком. Диаммонийфосфат (ДАФ) содержит 53,8%  $P_2O_5$  и 25,7%  $NH_3$ . Моноаммонийфосфат (МАФ) содержит 61,7%  $P_2O_5$  и 14,8%  $NH_3$ .

**Аммофос** – двойное азотно-фосфорное удобрение, представляет собой смесь МАФ с примесью (до 10%) ДАФ, содержание которых в продукте регулируется за счет поддержания оптимального мольного соотношения  $P_2O_5 : NH_3$  на стадии нейтрализации. Содержание основных питательных веществ в аммофосе составляет 46–52%  $P_2O_5$  и 10–12% азота, представленного в аммонийной форме.

Вышеперечисленные удобрения на основе фосфатов аммония являются бесхлорными и бесбалластными удобрениями с максимальным содержанием фосфора. Они составляют одну из основных

групп сложных фосфорсодержащих удобрений, которые широко используются как самостоятельное удобрение, а также для получения других комплексных удобрений (нитроаммофосфатов, карбоаммофосфатов, тукосмесей, сложносмешанных и жидких комплексных удобрений).

**Аммофоска** – полное комплексное удобрение на основе фосфатов аммония с введением калийсодержащего компонента (хлористого калия), содержащее в качестве основных компонентов  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Суммарная концентрация питательных элементов удобрения составляет 45%.

**Диаммофос** – двойное азотно-фосфорное удобрение, содержащее в основном диаммонийфосфат с различными примесями, количество которых зависит от качества исходной фосфорной кислоты. Содержит вдвое больше  $\text{NH}_3$  на единицу  $\text{P}_2\text{O}_5$  по сравнению с аммофосом, однако термически менее устойчив. Производимый удобрительный гранулированный диаммофос содержит от 41 (для каратауского флотоконцентрата) до 49% (для апатитового концентрата) усвояемых форм фосфора в пересчете на  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 18–19% азота. От 70 до 80% фосфора присутствует в водорастворимой форме. Выпускаемый кормовой диаммонийфосфат содержит до  $52 \pm 1\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$ .

**Нитроаммофосфаты и карбоаммофосфаты.** Комплексные удобрения, получаемые на основе фосфатов аммония и являющиеся более сбалансированными по соотношению основных питательных веществ – фосфора и азота удобрений. Технологический процесс предусматривает дополнительное введение к фосфатам аммония какого-либо азотсодержащего компонента, как правило нитрата аммония или карбамида. Другой вариант реализации технологического процесса предусматривает нейтрализацию аммиаком смесей фосфорной и азотной кислот. Если в качестве фосфатного компонента используют моноаммонийфосфат, то полученный продукт называют **нитроаммофосом**, а при использовании диаммонийфосфата – **нитродиамофосом**. При дополнительном введении калийсодержащего компонента (хлористого калия) получают тройные удобрения – **нитроаммофоска** и **карбоаммофоска**. Эти комплексные удобрения отличаются более высоким, чем нитрофоски, содержанием питательных веществ, причем имеется широкая возможность для варьирования соотношения между N, P и K в их составе в учете требований заказчика.

**Нитрофосфаты** (нитрофос, нитрофоска) – двойные и тройные комплексные удобрения, получаемые на основе азотнокислотного разложения фосфатного сырья с последующей переработкой образующейся суспензии (вытяжки). Преимуществом данного метода является использование на стадии разложения не только химической энергии кислоты, но и одновременное введение питательного компонента – азота. Кроме того, азотнокислотный метод менее чувствителен к содержащимся в исходном фосфатном сырье примесям, в частности полутормым оксидам. По этой причине азотнокислотный метод широко используется для переработки низкокачественных руд и руд с повышенным содержанием примесей. Важной особенностью нитрофосфатов является наличие водорастворимого фосфора в количествах, не превышающих 50–60% от усвояемого, однако, как показали агрохимические исследования, это не снижает их эффективности по сравнению с полностью водорастворимыми удобрениями. В зависимости от применяемых методов переработки азотнокислотной вытяжки выпускаемые промышленностью нитрофосфаты существенно варьируются как по содержанию, так и по соотношению отдельных питательных элементов. Общее содержание питательных веществ по данным различных источников колеблется от 22,9 (нитрофос из необогащенных фосфоритов Каратау) до 48% (нитрофоска из апатита с применением метода вымораживания нитрата кальция) [36, с. 24].



## **1.5. Состояние и мировые тенденции производства комплексных удобрений**

В мировой практике имеется много разнообразных технологических способов получения комплексных удобрений. Это обусловлено требованиями сельскохозяйственного производства, уровнем и условиями развития промышленности, сырьевой базой, техническими и материальными возможностями страны, другими причинами. Одними из важнейших показателей качества сложных удобрений являются состав, общее содержание и растворимость питательных компонентов, входящих в их состав, физические свойства.

Способы получения комплексных удобрений основаны либо на сухом смешении одинарных или двойных удобрений, либо на химическом взаимодействии реагентов в системах, включающих фосфатное сырье, минеральные кислоты, азот-, фосфор- и калий-содержащие соединения или удобрения. Технологические варианты производства комплексных удобрений довольно многочисленны и подробно описаны в литературе [40–42].

Способы получения комплексных удобрений путем сухого тукосмешения заключаются в механическом смешении одинарных или двойных удобрений, взятых в требуемом соотношении. Для получения смешанных удобрений используют простой и двойной суперфосфаты, фосфориты, нитрат, сульфат и фосфаты аммония, нитрофосфаты, карбамид, калийные соли. Следует отметить особенность смешения карбамида с простым и двойным суперфосфатами. Карбамид образует с компонентами суперфосфата аддукты: тетракарбамид сульфата кальция  $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  [43, 44] и два соединения с дигидрофосфатом кальция –  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$  и  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  [45, 46]. Процесс сопровождается переходом кристаллизационной воды в свободную форму, в результате чего образуется большое количество жидкой фазы, которая требует высокой степени ретурности при гранулировании. С другой стороны, это приводит к увеличению текучести суперфосфатной суспензии в технологическом процессе по поточной технологии. Кроме того, удобрения, содержащие указанные аддукты, выделяют азот в почву с меньшей скоростью по сравнению с карбамидом, что позволяет получать на их основе комплексные удобрения пролонгированного действия.

Достоинствами способа сухого тукосмешения являются простота технологии и оборудования, низкие энергозатраты, разнообразие состава композиции и соотношения питательных элементов. Недостаток способа заключается в неравномерности состава смеси, которая увеличивается после транспортировки [47].

Порядок и условия смешения удобрений могут быть весьма разнообразны. Описаны способы получения удобрений на основе порошковидного простого или двойного суперфосфата и хлорида калия путем смешения компонентов и обработки смеси водяным паром при  $150^\circ\text{C}$  [48] или путем гранулирования смеси методом окатывания в присутствии влаги [49]. Отмечается влияние размера частиц хлорида калия на оптимальную влажность шихты, грану-

лометрический состав и прочность гранул РК удобрений. В патенте [50] карбамид, сульфат аммония и (или) нитрат аммония смешивают с водой и суперфосфатом и (или) с фосфатами аммония, фосфоритами при 90°C, образовавшуюся суспензию подают на гранулирование при 60–90°C в смеси с сульфатом калия. Использование данного способа позволяет получать сложно-смешанные удобрения в широком ассортименте и увеличить выход товарной фракции продукта до 70–85%.

В основе целой группы способов получения сложно-смешанных удобрений, имеющих широкое промышленное применение, лежит аммонизация смесей кислот, простых и двойных удобрений или их плавов и растворов, а также полупродуктов, шламов, природных фосфатов. В качестве исходных веществ используют минеральные кислоты:  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HNO_3$ , а также удобрения: простой суперфосфат, аммиачную селитру, карбамид, сульфат и фосфаты аммония, соли калия. Такими способами получают сложно-смешанные удобрения различных видов: нитроаммофос(ку), нитродиамофос(ку), карбоаммофос(ку), карбофос и др. [51, 52]. Имеется ряд патентов по усовершенствованию технологии и повышению качества получаемых удобрений [53]. Так, в способе получения аммонизированного суперфосфата [54] разложение фосфатного сырья проводят серной и (или) фосфорной кислотой до образования пульпы с влажностью 30–45 мас. %, которую далее аммонизируют при соотношении  $P_2O_5 : NH_3 = 1 : (0,15–1,00)$ . Данный режим обеспечивает увеличение выхода товарной фракции продукта и снижение выбросов аммиака. Разработан способ получения сложных удобрений путем нейтрализации аммиаком смесей, содержащих фосфорную кислоту и сульфат кальция, таких как неотмытый фосфогипс или неотфильтрованная пульпа, получаемая в производстве экстракционной фосфорной кислоты, с последующим гранулированием и сушкой готового продукта. С целью уменьшения потерь аммиака и получения гранул повышенной прочности соотношение  $P_2O_5$  и  $CaSO_4$  в смеси варьируют в пределах 1,0 : 6,5–8,5, нейтрализацию проводят при температуре 30–80°C, а сушку гранул при 110–125°C [55]. Указывается, что на прочность гранул влияет концентрация  $P_2O_5$  и полуторных оксидов в жидкой фазе пульпы, поступающей на нейтрализацию, а также степень гидратации исходного сульфата кальция. Предложен способ получения сложно-смешанного удобрения, заключающийся



в смешении фосфорита с серной кислотой и сухим сульфатом аммония, с последующей термообработкой продукта и его грануляцией в присутствии раствора сульфата аммония с концентрацией 15–45 мас. %, а также добавок сульфата или хлорида калия, дигидроаммонийфосфата и микроэлементов [56]. Согласно [57], фосфорную и серную кислоты нейтрализуют калийсодержащим щелочным реагентом и аммиаком, причем процесс проводят в две стадии: сначала фосфорную кислоту нейтрализуют раствором поташа при pH 3,5–7,2 и 75°C, после удаления CO<sub>2</sub> к пульпе добавляют серную кислоту и аммиак при pH 3,8–5,3 и 80°C. Полученная пульпа направляется на грануляцию и сушку. Марка получаемого удобрения 9,6 : 20 : 26,4. Предложены способы получения РК удобрений, включающие разложение фосфатного сырья серной кислотой или ее смесью с фосфорной кислотой, смешение фосфорнокислотной пульпы с поташом или его водным раствором при pH в интервале 3,1–7,5, грануляцию и сушку готового продукта [58, 59]. Удобрения состоят из моно- и дикалийфосфата, гипса или полугидрата. Дикалийфосфат является практически безбалластным комплексным удобрением с содержанием питательных веществ до 95 мас. %, однако оно обладает плохими физическими свойствами. В присутствии гипса содержание питательных веществ снижается, но при этом значительно улучшаются физические свойства. Для нейтрализации пульпы дополнительно используют магнийсодержащий реагент до мольного соотношения MgO к K<sub>2</sub>O, равного 0,23–0,83 : 1 [58]. Для получения фосфорно-калийных удобрений предложено использование фосфорсодержащих шламов – отходов очистки экстракционной фосфорной кислоты, содержащих 15–23 мас. % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 4–8 мас. % F и 40–50 мас. % H<sub>2</sub>O [60]. Шлам смешивают с раствором, содержащим фосфорную и серную кислоты, и в образующуюся суспензию вводят в различной последовательности соли калия (карбонат, сульфат, хлорид) и кальцийсодержащий реагент. Способ позволяет переработать фосфорсодержащие шламы с высоким содержанием фтора и получить фосфорно-калийное удобрение высокого качества.

Отработан новый способ получения карбодиаммофоски, согласно которому в баковом реакторе готовится суспензия диаммофоски с пульпой и молярным отношением NH<sub>3</sub> : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1,4. Сухой хлорид калия вводится совместно с ретуром в гранулятор (ретурность 2–3). Карбамид подается в гранулятор, причем различными

способами: в сухом виде, в виде 85 мас. % плава и в смеси с фосфатной суспензией с распылением через форсунку. Полученное удобрение содержит 18–19 мас. %  $K_2O$  и 19–21 мас. %  $P_2O_5$ . Удобрение обладает хорошими физическими свойствами, не слеживается, не уплотняется, имеет равномерный гранулированный состав и высокую прочность гранул [61].

Общий недостаток способов получения сложно-смешанных удобрений на базе суперфосфата – пониженное содержание питательных веществ.

Возможность получения комплексных удобрений высокого качества и различного состава достигается способами, включающими разложение апатитового или фосфоритового концентрата серной, фосфорной, азотной, соляной кислотами или их смесями, последующую аммонизацию полученных суспензий, растворов или вытяжек, введение различных добавок в виде растворов или сухих солей, таких как карбамид, нитрат, сульфат и фосфаты аммония, хлорид и сульфат калия, микроэлементы. Таким способом получают нитрофос(ки), азофос(ки), нитросуперфосфат и другие комплексные удобрения.

Комбинирование фосфорсодержащих источников сырья – апатитового концентрата и фосфорной кислоты позволяет значительно снизить себестоимость сложного удобрения [62]. Анализ графической зависимости расходных норм сырья от марки получаемого удобрения, основанный на проведенных теоретических расчетах, позволил авторам сделать вывод, что с увеличением содержания питательных компонентов в удобрении доля апатитового концентрата в фосфорсодержащем сырье становится незначительной, а использование фосфорной кислоты в качестве единственного источника фосфора значительно увеличивает экономические затраты на получение удобрения. При максимально концентрированной марке удобрения 18 : 18 : 18 доля апатитового концентрата по отношению к общему количеству введенного с сырьем фосфора составляет 11 мас. %, тогда как для марки 14 : 14 : 14 этот показатель близок к 100 мас. %.

Предложен способ разложения апатитового концентрата фосфорной и серной кислотами с суммарным 40%-ным избытком от стехиометрии [63]. Этот прием позволяет достичь практически полного разложения природного минерала и связывания в нерастворимую форму ионов кальция в виде его сульфатных солей, что



обеспечивает избежание образования нерастворимого трикальцийфосфата. При разложении апатитового концентрата фосфорной кислотой массовая доля фосфора в получаемой суспензии возрастает, а следовательно, обеспечивается возможность получения сложного удобрения с повышенным содержанием питательных веществ. В предлагаемом способе получения сложного удобрения исключается образование нитратных солей, так как в нейтрализованную пульпу вводится карбамид, при этом соотношение питательных веществ в пересчете на  $N : P_2O_5 : K_2O$  составляет не менее чем 15 : 15 : 15. Такое удобрение имеет хороший спрос на мировом рынке, поскольку является высококонцентрированным удобрением, содержащим амидный азот, и обладает хорошими физико-химическими и физико-механическими свойствами [64].

Предложены способы получения сложных удобрений, включающие разложение фосфатного сырья смесью азотной и серной кислот [65–67]. В частности, апатитовый концентрат разлагают смесью азотной и серной кислот [65] или же азотной кислотой с последующим введением серной [66, 67] и последующей нейтрализацией образующейся суспензии аммиаком, введением карбамида [66, 68] и хлорида калия [68]. Для предотвращения потерь карбамида за счет его разложения предлагается первоначальное введение в аммонизированную суспензию хлорида калия, а карбамид вводится за 5–10 мин до гранулирования [65]. Авторами патента [68] предлагается введение карбамида в суспензию, образующуюся в результате сернокислотного разложения апатита, перед нейтрализацией аммиаком и последующим добавлением хлорида калия. Это обеспечивает уменьшение выделения в газовую фазу хлороводорода. Количество вводимого карбамида варьируется в широких пределах и составляет от 1 до 4 мас. % [65], от 4,0 до 9,5 мас. % [68], от 10 до 12 мас. % [73], от 15 до 25 мас. % [68]. При необходимости перед грануляцией вводят микроэлементы в виде борной кислоты, сульфата цинка или молибдата аммония [65]. Описанные выше способы позволяют повысить коэффициент разложения фосфатного сырья, снизить расход серной кислоты, увеличить содержание азота в амидной форме, улучшить физико-химические свойства удобрений.

Азотно-фосфорные удобрения широкого ассортимента можно получить путем взаимодействия низкосортного фосфорита с кис-

лыми солями сульфата аммония. Эти удобрения обладают свойством пролонгированного действия; при необходимости можно ввести калийсодержащую добавку и микроэлементы. Описанные процессы предлагается осуществлять поточным способом с различным аппаратным оформлением: с барабанным гранулятором-сушилкой (БГС), с барабанным гранулятором и сушильным барабаном (ретурный способ) и др. Испытания технологий осуществлены в промышленных условиях в цехе кормового преципитата Мелеузского ОАО «Минудобрения». Одним из наиболее перспективных направлений использования низкосортного фосфатного сырья в производстве сложных удобрений является способ азотносернокислотного разложения фосфатного сырья с рециклом сульфата аммония. При этом получается продукт с широким диапазоном соотношений  $N : P$ ,  $N : P : K$  и суммарным содержанием питательных элементов около 45% (NP) и 50% (NPK). Процесс отработан на ДПО «Азот» (г. Днепропетровск). Проведены исследования по использованию верхнекамского фосфорита в производстве нитроаммофосфатов. Показатель оптимальной степени замены  $P_2O_5$  апатитового концентрата на  $P_2O_5$  фосфорита находится в интервале 15–17%.

Большое внимание исследователями и производителями уделяется процессам получения комплексных удобрений на основе суперфосфатов и карбамида. Использование карбамида в процессах получения сложных удобрений на основе продуктов кислотной переработки фосфатов целесообразно с агрохимической точки зрения. Установлено, что при введении карбамида происходит не только повышение содержания азота в продукте, но в случае одновременного снижения pH суспензии – увеличение доли  $P_2O_5$  в водорастворимой форме. Эти обстоятельства позволяют сократить удельный расход кислот при производстве сложных удобрений и сохранить высокое качество готового продукта. Интерес к системе карбамид-суперфосфат связан также с тем, что между компонентами смеси, как указывалось выше, протекают реакции образования аддуктов. Удобрения, содержащие аддукты карбамида с сульфатом кальция и монокальцийфосфатом, выделяют азот в почву со значительно меньшей скоростью по сравнению с карбамидом, что позволяет получать на их основе комплексные удобрения пролонгированного действия и снизить потери питательных компонентов в почвах [69, 70]. Однако получение комплексных

удобрений непосредственно из карбамида и суперфосфата является достаточно непростой задачей. Продукт смешения карбамида и суперфосфатов имеет неравномерный состав, в процессе хранения происходит его конгломерация и увеличение слеживаемости.

В США фирмой TVA разработан ряд процессов, основанных на введении карбамида в технологический процесс на стадии нейтрализации совместно с аммиаком, в виде аммиачно-карбамидных, аммиачно-карбамидоаммонийных растворов с получением N : P : K марок 5 : 20 : 20, 6 : 12 : 12, 12 : 12 : 12. В Великобритании эксплуатируются установки по получению комплексных удобрений марок 13 : 13 : 20, 15 : 15 : 15 на основе суперфосфата и карбамида. Обратим внимание, что, по данным исследователей, введение от 15 до 50% фосфора в виде МАФ либо ДАФ благоприятно сказывается на ходе технологического процесса. Больших успехов в разработке новых способов получения удобрений на основе карбамида и суперфосфата достигла фирма Grande Paroisse (Франция) [71]. Разработанная ею технология карбамид-суперфосфата марки 20 : 10 : 0, в состав которого входит тетракарбамид сульфата кальция, и NPK удобрений на его основе марок 14 : 14 : 14, 14 : 7 : 14, 9 : 7 : 24, 8 : 18 : 26, 8 : 15 : 22 реализована на заводе фирмы в Бордо. В данном способе для разложения фосфатных руд использована смесь карбамида, серной кислоты и воды с мольным отношением 3,6 : 1 : 1 при мольном соотношении  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{P}_2\text{O}_5 = 2,8 : 1$ . Производительность установки составляет 30 т/ч, при этом себестоимость удобрения марки 20 : 10 : 0 снижается на 10–30% по сравнению с традиционной технологией, основанной на использовании фосфорной кислоты. Применение данного удобрения дает прибавку к урожаю кукурузы 500 кг/га, риса – 810 кг/га при дозе внесения азота 140 кг/га. Кроме того, технология характеризуется высокой ретурностью и базируется на камерном способе производства, который обладает существенными недостатками, и на предприятиях стран СНГ он заменен на поточную систему.

В Республике Беларусь исследованиями по получению комплексных удобрений на основе карбамид-суперфосфатных и карбамид-аммофосных систем активно занимаются на кафедре ТНВиОХТ Белорусского государственного технологического университета под руководством профессоров Дормешкина О. Б. и Воробьева Н. И. Совместно со специалистами ОАО «Гомельский химический завод» разработана гибкая малоотходная технология

получения комплексных удобрений на основе суперфосфатных суспензий, образующихся на стадии экстракции в производстве ЭФК, что позволяет исключить образование фосфогипса и ввести дополнительно в состав удобрений серу и кальций (в составе конечных удобрений содержится от 3 до 11% серы, от 8 до 23% оксида кальция). Получаемые при этом NPK удобрения являются высококонцентрированными, обладающими хорошими физическими свойствами, и их можно производить с любым заданным соотношением питательных веществ. Более подробное рассмотрение данной технологии представлено в 4-й главе настоящей монографии.



## **1.6. Способы выражения состава комплексных удобрений, расчет доз минеральных удобрений**

Одним из основных показателей качества минеральных удобрений является содержание в них питательных элементов. Для сокращенного выражения состава комплексных удобрений принято обозначать содержание в них питательных элементов цифрами, отделяемыми друг от друга знаками двоеточия или тире, например 10 : 20 : 20 или 15–15–15. Первая цифра означает содержание азота (N), выраженное в массовых долях процента, вторая – содержание фосфора в пересчете на оксид фосфора (V) ( $P_2O_5$ ), третья – содержание калия в пересчете на оксида калия ( $K_2O$ ). При отсутствии в удобрении одного из питательных элементов, его обозначают цифрой «0», например 10 : 34 : 0. Таким образом, марка удобрения 10 : 20 : 20 означает, что в удобрении содержится 10 мас. % азота, 20 мас. % фосфора в пересчете на  $P_2O_5$  и 20 мас. % калия в пересчете на  $K_2O$ . Если в удобрении имеются микроэлементы, их содержание обозначают четвертым знаком с указанием микроэлемента, например 14 : 10 : 17 : 2 (B).

Питательные элементы, входящие в состав комплексных удобрений, сокращенно обозначают NPK в трехкомпонентных и NP, NK, PK в двухкомпонентных удобрениях. Необходимо обратить внимание, что при выполнении расчетов содержание калия

принято пересчитывать на  $K_2O$ , хотя оксид калия в составе калий-содержащих удобрений непосредственно не присутствует, а содержание фосфора – на  $P_2O_5$ , несмотря на то, что в удобрениях фосфор содержится главным образом в виде аниона  $PO_4^{3-}$ .

При оценке качества фосфатного сырья и сравнении различных его видов в зарубежной литературе в настоящее время широко используется условная единица – BPL («bone phosphate of lime»), соответствующая пересчету содержания фосфора на 100% трехзамещенного фосфата калия –  $Ca_3(PO_4)_3$  (например, 75% BPL). Термин возник со времени, когда это соединение считалось основным компонентом костей. Для пересчета содержания фосфора, выраженного в BPL ( $\omega_{BPL}$ ), на содержание  $P_2O_5$  ( $\omega_{P_2O_5}$ ) используется следующая формула пересчета:

$$\omega_{P_2O_5} = 0,4576 \cdot \omega_{BPL}. \quad (1.1)$$

Например, 100 кг природного фосфатного сырья 72% BPL эквиваленты  $0,4576 \cdot 72 = 32,95$  кг  $P_2O_5$ .

В ряде стран приняты иные способы обозначения. Так, с 1960 г. общество почвоведов, а затем общества агрохимиков и растениеводов США в своих изданиях стали обозначать содержание питательных веществ по элементам [72, с. 14]. При этом состав удобрения марки 10 : 15 : 18 выражается как 10 : 6,5 : 14,9. Иногда, в частности для оценки сбалансированности удобрений по отдельным питательным элементам, удобрения характеризуют массовым соотношением N :  $P_2O_5$  :  $K_2O$ , например 1 : 2 : 2. При этом содержание азота принимается за единицу.

Для выражения величины мощности производства, объемов поставок, хранения и транспортировки минеральных удобрений применяют следующие основные способы.

1. В физической массе (в натуре) – соответствует величине фактической массы минерального удобрения (кг, т). Такой способ традиционно используется при выполнении технологических расчетов, подборе оборудования, оценке производительности (мощности), объемов хранения и транспортировки минеральных удобрений.

2. В пересчете на массу действующих веществ (д. в.) – соответствует суммарной массе содержащихся в удобрении питательных элементов – азота (в пересчете на N), фосфора (в пересчете на  $P_2O_5$ ) и калия (в пересчете на  $K_2O$ ). Такой способ используется, в частности, агрохимиками при расчете доз внесения удобрений в

почву, оценке потребности сельскохозяйственных культур в питательных элементах.

Для пересчета физической массы минеральных удобрений на массу действующих веществ ( $G_{д.в.}$ ) необходимо физическую массу ( $m$ ) умножить на суммарное содержание действующих веществ, выраженное в массовых долях процента ( $\sum \omega_{д.в.}$ ) и разделить на сто.

$$G_{д.в.} = m \cdot \sum \omega_{д.в.} / 100. \quad (1.2)$$

Так, для цеха сложно-смешанных удобрений марки 10 : 10 : 10 годовой мощностью 300 тыс. т в натуре в пересчете на д. в. (суммарное содержание азота, фосфора и калия) мощность составит  $300 \cdot 30 / 100 = 90$  тыс. т д. в.

При определении доз внесения удобрений учитывают величину планируемого урожая, его качество, вынос элементов питания растениями, биологические и сортовые особенности возделываемых культур и их отзывчивость на удобрения, содержание в почве доступных для растений питательных элементов, предшествующие культуры, их агротехнику (табл. 1.9) [73–78].

Таблица 1.9

**Удельный (нормативный) вынос  
основных элементов питания с 1 т основной  
и соответствующим количеством побочной продукции**

| Культура               | Основная продукция | N    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | K <sub>2</sub> O |
|------------------------|--------------------|------|-------------------------------|------------------|
| Зерновые в среднем     | Зерно              | 28,5 | 12,5                          | 26,5             |
| Зернобобовые в среднем | Зерно              | 61,7 | 17,6                          | 37,2             |
| Картофель столовый     | Клубни             | 5,4  | 1,6                           | 10,7             |
| Овощи открытого грунта | Овощи              | 3,0  | 1,0                           | 4,3              |

В сельскохозяйственном производстве чаще других используют балансовый метод определения доз минеральных удобрений с использованием коэффициентов возврата (коэффициентов возмещения выноса), который позволяет рассчитать оптимальную дозу удобрений для сельскохозяйственных культур как в целом по хозяйству, так и для конкретного поля или отдельно участка.

Для расчета доз минеральных удобрений по коэффициентам возмещения выноса используют следующую формулу:



$$Д = \frac{УЧВЧК_v}{1000}, \quad (1.3)$$

где У – планируемая урожайность; ц/га; В – нормативный вынос элементов с 1 т основной и соответствующим количеством побочной продукции, кг (табл. 1.9); К<sub>в</sub> – коэффициент возмещения выноса (коэффициент возврата), %; 1000 – коэффициент перевода.

Коэффициент возмещения выноса питательных элементов урожаем (К<sub>в</sub>) определяется как отношение оптимальной дозы удобрения (Д<sub>опт</sub>) по результатам полевых опытов (кг/га д. в.) к выносу питательных элементов урожаем (В<sub>опт</sub>, кг/га) в оптимальном варианте (К<sub>в</sub> = Д<sub>опт</sub> : В<sub>опт</sub>). Величина коэффициентов возмещения зависит от типа и гранулометрического состава почв, запасов в них фосфора и калия, биологических особенностей растений, что делает необходимым корректировку коэффициентов возмещения питательных элементов во времени.



# **МАТЕРИАЛЬНАЯ БАЗА АГРОПРОМЫШЛЕННЫХ РУД РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН И РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**



## **2.1. Общая характеристика сырьевой базы**

Устойчивое снабжение сельского хозяйства минеральными удобрениями, обеспечивающими растения необходимыми для их жизнедеятельности компонентами, а также экономическая эффективность их производства и применения определяется в первую очередь состоянием сырьевой базы. Эту функцию выполняют полезные ископаемые, которые в 1914 г. Я. В. Самойлов назвал агрономическими рудами. Эти руды включают в себя следующие полезные ископаемые [79].

1. Руды, являющиеся источниками основных элементов минерального питания растений: фосфора, калия, азота; второстепенных элементов – магния, серы; микроэлементов – бора, молибдена, мела, цинка, марганца и др.

2. Руды – источники органических веществ, таких как торфы, сапропели, вивианит, некоторые виды углей, в основном бурых.

3. Руды – источники элементов и соединений, которые используются при производстве удобрений: серосодержащее сырье, известняки, кварциты.

4. Породы, которые применяются для химической мелиорации почв, в частности известняки, доломиты и гипсы.

5. Породы и минералы, которые используются как искусственные грунты и для улучшения физических и химических свойств почв: гравийно-галечные и пористые породы, такие как вермикулит и цеолиты.

6. Прочие породы и руды, которые служат минеральными добавками и наполнителями. К ним можно отнести кормовые добавки в виде поваренной соли, чистые известковые материалы, наполнители для ядохимикатов – тальк, бентонитовые глины, а также добавки, предотвращающие слеживаемость удобрений – вермикулит, цеолит, глауконит и бентониты.

Часть указанных полезных ископаемых обладает полифункциональными свойствами. Так например, сера – элемент питания растений, одновременно является средством для борьбы с их вредителями, сырьем для производства серной кислоты; известняки применяются в производстве удобрений, для химической мелиорации почв, как источники магния, что позволяет отнести их к магнезиальным породам.

К главным агрономическим рудам относятся фосфатные, калийные и серные, так как на их основе базируется мировая индустрия минеральных удобрений. В составе агрономических руд и минеральных удобрений фосфор является важнейшим и стратегически значимым в мировом масштабе элементом.

Фосфатное сырье подразделяется на две большие группы в зависимости от происхождения, состава и основного фосфорсодержащего минерала: апатитовые руды (apatиты) и фосфоритные руды (фосфориты).

Апатитовая руда – смесь минералов: апатита с общей формулой  $\text{Ca}_{10}\text{R}_2(\text{PO}_4)_6$ , или сокращенно  $\text{Ca}_5\text{R}(\text{PO}_4)_3$  (где R – фтор, хлор, карбонат- или гидроксид-ион), с элементарной кристаллической ячейкой из 42 частиц и нефелина ( $\text{Na}, \text{K}$ ),  $\text{AlSiO}_4 \cdot n\text{SiO}_2$  с примесью сопутствующих минералов – эгирина  $\text{NaFe}(\text{SiO}_3)_2$ , сфена  $\text{CaTiSiO}_5$ , титаномагнетита  $n\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot m\text{FeTiO}_3 \cdot q\text{TiO}_2$  и др. Наиболее распространены фторапатиты  $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$ , сравнительно часто встречаются гидроксилапатиты  $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ ; реже – хлорапатиты  $\text{Ca}_{10}\text{Cl}_2(\text{PO}_4)_6$ . Обычно часть кальция в апатитах замещена другими элементами – Sr, Ba, Mg, Mn, Fe и т. д. Другими апатитовыми минералами являются продукты замещения части фосфора углеродом (карбонатапатит), а также франколит и курскит [80]. Апатитовые руды имеют вулканическое происхождение.

Фосфоритами называют породы осадочного происхождения, образовавшиеся главным образом в результате осаждения фосфатов кальция из морской воды и содержащие, помимо них, зерна кварца  $\text{SiO}_2$ , кальцит  $\text{CaCO}_3$ , доломит  $\text{CaCO}_3\text{--MgCO}_3$ , глауконит

(водный силикат типа  $(R_2O + RO)R_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ , где  $R_2O$  –  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ;  $RO$  –  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $FeO$ ;  $R_2O_3$  –  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ), лимонит  $Fe_2O_3 \cdot 2K(OH)$ , алюмосиликаты, глину и пр. Фосфат кальция входит в фосфориты обычно в форме очень мелких зерен фторапатита. Фосфориты залегают в земной коре в виде сплошных пластов (пластовые месторождения) и в виде отдельных камней – желваков (желваковые месторождения) серого, коричневого или черного цвета, встречающихся россыпью или сцементированных глиной, известняком и т. п. Пластовые фосфориты содержат 26–36%  $P_2O_5$  и 2–3%  $R_2O_3$ ; желваковые фосфориты отличаются худшим качеством: 12–29%  $P_2O_5$  и 5–15%  $R_2O_3$ . Примеси вмещающей породы еще более снижают содержание  $P_2O_5$ . Встречаются также залежи ракушечных фосфоритов, например Чилисайские фосфориты, расположенные в Актюбинской области Республики Казахстан, называемых оболочками (обол – морское животное, раковина которого содержит 35–38%  $P_2O_5$ ) [80, 81].

Мировые запасы фосфатных руд оцениваются в 152 млрд т руды, или 63067,4 млн т  $P_2O_5$ , в том числе 57807,4 млн т фосфоритовых и 5260 млн т апатитовых руд [82].

В настоящее время известно более 20 крупных фосфоритоносных бассейнов, на которых сосредоточено примерно 95% мировой добычи фосфоритов [83]. Около 92% мирового объема фосфатов производят 12 ведущих стран [84]. 70% добычи фосфатного сырья приходится на страны, относящиеся к группе основных продуцентов: США (25%), Марокко (20%), Китай (16%) и Россию (10%). 26% мирового производства фосфатного сырья приходится на долю следующих 10 стран: Тунис, Иордания, Бразилия, Израиль, ЮАР, Сирия, Сенегал, Австралия, Индия и Того. Доля остальных стран-производителей составляет 6,3% объема мирового производства [85]. С учетом предполагаемых темпов роста потребления фосфатного сырья по прогнозам к 2050 г. его ежегодное производство достигнет около 70 млн т  $P_2O_5$  (220 млн т в натуре). На основании этих прогнозов достоверных разведанных запасов фосфатных руд, по оценкам специалистов [85], будет достаточно для удовлетворения возрастающего спроса потребителей в течение 100–150 лет, а общих запасов фосфатных руд хватит на 300–400 лет. Однако детальный анализ ситуации производства и потребления фосфатного сырья по отдельным странам и регионам приводит к выводу, что ситуация на мировом рынке производителей и потребителей фосфатного сырья достаточно сложная [86].

Крупнейшие запасы фосфоритов – более половины мировых – заключены в недрах Африки. Подавляющая их часть расположена в Северной Африке в пределах Аравийско-Африканской провинции. Здесь находится ряд уникальных и крупных месторождений, в том числе и самые большие в мире [87].

Марокко занимает первое место в мире по общим и разведанным запасам фосфоритов, величина которых сопоставима с суммарным показателем всех остальных стран (общие запасы около 60 млрд т, достоверные – 22 млрд т). Все месторождения относятся к бассейну Северо-Западной Африки. Это, прежде всего, уникальные месторождения Хурибга (разведанные запасы 16,3 млрд т), Юсуфия (3,6 млрд т), Мескала и Бен-Герир (более 1 млрд т в каждом). Содержание пентоксида фосфора в рудах колеблется от 20 до 34%, на разрабатываемых месторождениях оно составляет почти 29%, что является очень высоким показателем. Кроме того, фосфориты содержат очень мало вредных примесей, за исключением урана, концентрация которого в марокканских фосфоритах значительно выше, чем в других, что обуславливает специфику развития фосфатной промышленности этой страны и существенно ограничивает их экспортную привлекательность.

Месторождение Хурибга – крупнейшее в мире по ресурсам фосфоритов. Разведанные запасы его (16,3 млрд т) больше, чем у любой страны мира. Общие же запасы месторождения, площадь которого превышает 100 км<sup>2</sup>, составляют 26,8 млрд т, прогнозные – превышают 32 млрд т. Содержание пентоксида фосфора – в среднем 29,3% [88]. Фосфатные зерна (пеллеты, оолиты, псевдооолиты) имеют размерность 0,05–2,00 мм и составляют 60–80% в рудной массе. Отмечаются обломки костей позвоночных, раковин пелеципод и фораминифер. Фосфатное вещество представлено франколитом с содержанием  $P_2O_5$  34,8–35,1%. Характерно наличие оксида урана  $U_3O_8$  в количестве 0,01–0,02% от общей массы руд [89].

Месторождение Юсуфия находится на втором месте в мире по разведанным запасам (3,6 млрд т) и третьем – по общим (8 млрд т). Фосфориты содержат в среднем 27,4%  $P_2O_5$ .

Помимо сухопутных, в Марокко имеются крупные морские месторождения фосфоритов, расположенные на шельфе в южной части акватории страны. Содержание пентоксида фосфора в них составляет 19%. Однако в связи с наличием огромных, притом более

качественных ресурсов на суше, их освоение возможно, вероятно, в достаточно отдаленном будущем.

Фосфориты Сирии состоят из фосфатных зерен, оолитов, конкреций и органических остатков (кости, зубы рыб), сцементированных различными по составу цеменитами. Рыхлый фосфат состоит из 70–85% объема фосфоритных элементов; содержание кальцита колеблется от 10 до 20%, кремневые минералы составляют 2–15%. Содержание химических компонентов изменяется в следующих пределах, %:  $P_2O_5 \sim 17\text{--}33$ ;  $CaO \sim 48,6\text{--}50,9$ ;  $Fe_2O_3 \sim 0,15\text{--}1,00$ ;  $Al_2O_3 \sim 0,6\text{--}1,5$ ;  $MgO \sim 0,20\text{--}2,78$ ;  $SiO_2 \sim 5,30\text{--}11,96$ ;  $CO_2 \sim 3\text{--}4$ ;  $FeO \sim 0,155$ ;  $SO_3 \sim 1,5$ ;  $Na_2O \sim 0,7$ ;  $K_2O \sim 0,65$ ;  $F \sim 3\text{--}6$ ;  $Cl \sim 0,3\%$ . Среднее содержание основных компонентов составляет, %:  $P_2O_5 \sim 24,45$ ;  $SO_3 \sim 1,03$ ;  $CaO \sim 48,20$ ;  $MgO \sim 0,71$ . Фосфоритовый материал представлен в основном мелкими (0,1–0,5 мм) округлыми частицами в количестве 60–90% от общей массы, сцементированными кальцитовой, кремнистой или смешанной по составу массой.

Основными месторождениями Сирийского бассейна являются Восточное и Кнейфис с общими запасами руды 608,776 млн т., в том числе разведанными по промышленным категориям – 338,876 млн т. На базе разведанных запасов месторождений Кнейфис и Восточное можно было бы организовать добычу руды в объеме 6–8 млн т руды в год (исходя из срока отработки запасов, разведанных по промышленным категориям, 42–57 лет) и с производством 3–4 млн т фосконцентрата в год [90]. Однако происходящие в стране военные конфликты и сложная экономическая ситуация привели к замораживанию зарубежных инвестиций в развитие этой перспективной отрасли и значительному сокращению поставок сирийских фосфоритов на экспорт.

В Алжире 80% запасов сосредоточено на крупном месторождении Джебель-Онк с общими запасами около 1 млрд т и разведанными более 0,2 млрд т при содержании 24–28% пятиоксида фосфора. К другим важным месторождениям относятся М'Зайта и Эль-Куиф, которое было главным районом добычи до начала 1970-х гг. и потому в значительной мере исчерпано. Мощность пластов на алжирских месторождениях колеблется от 1 до 3 м, фосфориты содержат 22–28%  $P_2O_5$ .

Прибалтийский фосфоритоносный бассейн расположен на северо-западе Русской платформы на восток от Таллина. На территории бассейна насчитывается 16 месторождений (Маарду, Тоолсе

и др.). Фосфоритоносная толща представлена кварцевыми оболовыми песками и песчаниками. Мощность промышленного пласта 1,0–2,9 м в западной части и 2–4 м в восточной части бассейна. Средняя мощность вскрышных пород от 10 м до 20–30 м (Тоолсе и др.) [81].

На территории Украины имеется Жванское месторождение фосфоритов [91], добыча которых возможна лишь подземным способом. Оцененные запасы только северного участка месторождения, в перерасчете на обогащенный концентрат с содержанием 16 мас. % пентоксида фосфора, составляют 5376 тыс т.

Особый интерес представляет Новоамвросиевское месторождение фосфат-глауконитового концентрата Донецкого бассейна (среднее содержание пентоксида фосфора 10 мас. %). Фосфоритам данного месторождения посвящено несколько публикаций, согласно которым они могут быть переработаны на комплексные удобрения [92–94].

На долю СНГ приходится около 12% от общих запасов и около 35% от запасов разведанных, причем запасы фосфоритов составляют примерно 54% достоверных запасов фосфатного сырья СНГ [87, 89, 95]. Однако распределение месторождений фосфатного сырья по территории стран СНГ крайне неравномерно.

К одному из наиболее крупных месторождений относится Каратауский фосфоритоносный бассейн (Казахстан). На его территории выявлено 45 месторождений, при этом основные промышленные запасы руды сосредоточены на пяти главнейших месторождениях: Чулактау, Аксай, Джанатас, Кокджон и Коксу [80, 81]. Актюбинский фосфоритоносный бассейн расположен в Северо-Западном Казахстане, к югу от Актюбинска. В настоящее время здесь выявлено более 20 крупных месторождений фосфоритных руд, из которых детально разведаны Чилисайское, Кандагачское, Богдановское и Новоукраинское [81]. Детальное рассмотрение сырьевой базы Казахстана представлено в подглаве 2.2.

Общие разведанные запасы фосфатных руд в России составляют 1651 млн т  $P_2O_5$  [96]. Однако «активные» запасы, оцениваемые как вполне пригодные для освоения, составляют: апатитовые руды – 297 млн т  $P_2O_5$  (в том числе в Мурманской области – 280 млн т  $P_2O_5$ ), фосфоритовые руды – 105 млн т  $P_2O_5$  [97]. Всего «активных» запасов – 402 млн т  $P_2O_5$ , что составляет 24,3% от общих запасов. Остальные запасы фосфатных руд в количестве



1249 млн т  $P_2O_5$  (75,7% от общих запасов) относятся к условным категориям «потенциально активных» и «пассивных» [96]. Их перевод в категорию «активных» может быть осуществлен только после проведения комплекса геолого-горно-технологического доизучения и технико-экономической оценки.

В Российской Федерации фосфатное сырье производят на трех предприятиях: ОАО «Апатит», ОАО «Ковдорский ГОК» и ООО «ПГ Фосфорит». Предполагаемая действующая мощность по производству апатитового концентрата, содержащего 39 мас. %  $P_2O_5$ , на ОАО «Апатит» на 2010–2025 гг. составляет 7,5 млн т, т. е. 2925 тыс. т  $P_2O_5$  ежегодно, а на 2026–2050 гг. – 7 млн т (2730 тыс. т  $P_2O_5$ ) [98].

Акционерное общество «Апатит», входящее в группу «Фос Агро», образовано в 1929 г. на базе уникальных Хибинских месторождений апатитонефелиновых руд, входящих в состав самых крупных и богатых месторождений мира. АО «Апатит» эксплуатирует шесть месторождений апатитонефелиновых руд: Кукисвумчорр, Юкспор, Апатитовый Цирк, Плато Расвумчорр, Коашва и Ньоркпахх [99]. В состав АО «Апатит» входит три добычных подразделения: Кировский, Расвумчоррский рудники – с подземной отработкой и Восточный рудник, отрабатывающий запасы открытым способом тремя карьерами. С начала эксплуатации рудниками АО «Апатит» добыто свыше 1900 млн т апатит-нефелиновой руды [99]. На рис. 2.1 представлена фотография карьера по добыче фосфатных руд открытым способом, рис. 2.2 – фотография шахты добычи фосфатных руд закрытым способом.



Рис. 2.1. Добыча фосфатных руд открытым способом





Рис. 2.2. Добыча фосфатных руд подземным способом

Переработка добываемых руд осуществляется на двух обогатительных фабриках: АНОФ-2 (введена в 1963 г.) и АНОФ-3 (1988 г.). Детальному рассмотрению проблем обеспечения устойчивого развития сырьевой базы и обогатительных мощностей АО «Апатит» посвящены работы [99–101]. Хибинский апатитовый концентрат является в настоящее время основной базой фосфорсодержащего сырья в России и основным видом фосфатного сырья, поставляемого в Беларусь. Однако с каждым годом нарастают сложности с его поставками при одновременном удорожании сырья. Это обусловлено, во-первых, существенным снижением качества перерабатываемой руды. Так, с 1968 по 1998 г. среднее содержание  $P_2O_5$  в руде снизилось с 18,01 до 14,39 мас. %, что, в свою очередь, привело к снижению степени извлечения фосфора в товарный продукт на 4%, резкому возрастанию расхода флотационных реагентов (так, расход коагулянта увеличился с 800 до 3000 г/т руды) [102]. По данным [100], снижение содержания  $P_2O_5$  в руде равно 0,07% в год и в 2018 г. составляло 12,5%.

Крупные запасы апатита сосредоточены на Ковдорском железорудном месторождении, находящемся в Мурманской области. Разведанные запасы апатит-магнетитовых руд, содержащих 6,8 мас. %  $P_2O_5$ , составляют здесь 0,43 млрд т [103]. На ОАО «Ковдорский ГОК» действующая мощность по производству апатитового концентрата, содержащего 38 мас. %  $P_2O_5$ , к 2010 г. составила 2,4 млн т (912 тыс. т  $P_2O_5$ ), с 2025 по 2050 г., согласно прогнозам, составит 1,8 млн т/год (684 тыс. т  $P_2O_5$ ) [104]. Апатитовый концентрат

Ковдорского месторождения отличается от Хибинского апатитового концентрата по содержанию  $P_2O_5$ , фтора, магния, кремния, железа и алюминия. В Ковдорском апатите фосфатная часть представлена фторгидроксилапатитом [105], в структуре которого примерно 2/3 фтора изоморфно замещено на гидроксил-ион –  $Ca_{10}(PO_4)_6F_{0,6}(OH)_{1,4}$ . Примерно половина магния содержится в доломите, остальная – в форстерите ( $Mg_2SiO_4$ ) [106]. Производству экстракционной фосфорной кислоты из Ковдорского апатита посвящено достаточно много публикаций, в которых рассматриваются проблемы, возникающие на стадии кислотного разложения [106, 107]. В частности, при кислотном разложении Ковдорского апатита из форстерита в фосфорную кислоту переходит помимо соединений магния также и  $SiO_2$  в виде коллоидных форм, что является основной причиной специфической кристаллизации как дигидрата, так и полугидрата сульфата кальция [106]. Пониженное содержание фтора и алюминия в сырье также оказывает негативное влияние на процесс кристаллизации, в частности, не происходит связывание свободного оксида кремния в виде кремнефторидов. На ООО «ПГ Фосфорит» производят и используют в технологии экстракционной фосфорной кислоты 450 тыс. т/год фосфоритового концентрата, содержащего 28 мас. %  $P_2O_5$ , (126 тыс. т  $P_2O_5$ ) [108].

Егорьевское месторождение расположено к юго-востоку от Москвы. Фосфоритная серия состоит из двух желваково-плитных слоев, разделенных фосфатизированными кварцево-глауконитовыми песками. Мощность – 1–8 м, а в среднем – 3,7 м. До настоящего времени добываются оба фосфоритных слоя, концентрат первичного обогащения используется для получения фосфоритной муки. Проводятся исследования по получению концентрата, пригодного для кислотной переработки и полного использования всей фосфоритной серии [81].

Северское месторождение расположено к югу от Москвы, в 30–35 км от Егорьевского. Фосфоритная серия состоит из одного-трех желваково-плитных слоев и фосфатизированных кварцево-глауконитовых песков. Мощность – 0,3–2,2 м, а в среднем – 1,18 м [81].

Вятско-Камское месторождение расположено к северу от Кирова. Фосфоритная серия состоит из желваково-плитных слоев мощностью 0,3–1,5 м, в среднем – 0,6 м. В северной части месторождения фосфоритные слои разделяются на 2–3 слоя прослоями глауконитовых песков [81].

В 2004 г. разрабатывалось два месторождения фосфоритов – Кингисеппское в Ленинградской области и Сюндюковское в Республике Татарстан. На Кингисеппском месторождении было добыто 2578 тыс. т руды, из которой на ОАО «Фосфорит-Портстрой» было произведено 440 тыс. т фосфоритной муки с содержанием 27,8 мас. % пентоксида фосфора (122 тыс. т), которая в дальнейшем перерабатывалась на растворимые фосфорные удобрения (суперфосфат, аммофос и др.) [109]. В последнее время особое внимание уделяется месторождению Унеча в Брянской области, образованного фосфатно-титано-циркониевыми песками, оценивающееся в более чем 400 млн т  $P_2O_5$  [110, 111], а также фосфоритам Кинешемского месторождения [112].

На 2010–2025 гг. экспертами прогнозируется ежегодное производство фосфатного сырья в России в объеме 3963 тыс. т  $P_2O_5$ , а на 2026–2050 гг. – 3540 тыс. т  $P_2O_5$  [98].

Несмотря на значительные запасы фосфатных руд, часть российских ученых не разделяет «оптимистичных» прогнозов состояния и перспектив сырьевой базы России, констатируя, что уже сегодня баланс производства и потребления фосфатного сырья в России складывается напряженно [113]. По данным Соколова [97], если учесть, что потери  $P_2O_5$  от запасов в недрах до получения концентрата равны 26–33%, имеющихся в Мурманской области «активных» запасов апатитовых руд при нынешнем объеме производства будет достаточно на 49–54 года эксплуатации. Согласно прогнозу, спрос на фосфатное сырье для удовлетворения потребности внутреннего рынка России после 2025 г. будет обеспечен на 90% при условии полного отказа от экспорта апатитового концентрата и фосфорных удобрений [98]. По мнению других авторов, если не будут выполняться геологоразведочные работы по приросту активных запасов, то уже в ближайшие годы сырьевая фосфатная база не обеспечит потребности в сырье для производства удобрений, а в перспективе прекратится и добыча руды [84].

Как видно, различия в прогнозах, выполняемых отдельными авторами, состоят только в оценке сроков возникновения дефицита фосфатного сырья, однако в том, что такая ситуация возможна, они единодушны [84, 86, 98].

Процесс снижения поставок фосфатного сырья на внешний рынок является общемировой тенденцией. Так, добыча фосфатного сырья в США, являющихся крупнейшим мировым производителем

руды, снизилась с 44 млн т в 1998 г. до 35,3 млн т в 2004 г, а экспорт фактически прекращен [86]. На 45% в 2003 снизился экспорт из Того. Экспорт из Китая упал с 5 млн т в 2001 г. до 3,1 млн т в 2004 г. и, по прогнозам экспертов, в ближайшее время может снизиться до 2 млн т. [114]. В то же время экспорт из Марокко, располагающего крупнейшими в мире запасами фосфатных руд, остается стабильным и составляет наибольшую долю мирового экспорта – около 38%. Однако запасы наиболее богатых и технически благоприятных светлых фосфатных песков в Марокко уже полностью исчерпаны, и в настоящее время осваиваются обогащенные органикой черные фосфориты [86]. Кроме того, общемировой тенденцией является расширение и перемещение производств фосфорсодержащих удобрений непосредственно в районы добычи фосфатной руды. В результате, по данным IFA, к середине 90-х годов в Западной Европе было сокращено 33% региональных производственных мощностей, а одна из статей, посвященных ситуации с европейскими производителями фосфорных удобрений в ведущем мировом журнале, имела характерное название «Борьба за выживание» [113].

Таким образом, на основании анализа ситуации, складывающейся на мировом рынке фосфатного сырья, можно выделить следующие негативные тенденции, которые, несомненно, будут только нарастать и оказывать существенное влияние на производителей 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.

Для стран, ориентированных на экспорт фосфатного сырья, особую актуальность для всех стран – производителей фосфорсодержащих минеральных удобрений, приобретает задача поиска альтернативных источников (поставщиков) сырья, вовлечение в промышленную переработку низкоконтентированных видов фосфатного сырья, внедрение новых ресурсосберегающих технологий.



## **2.2. Характеристика сырьевой базы производства фосфорсодержащих удобрений Республики Казахстан**

Республика Казахстан обладает значительным потенциалом агрономических руд, а по запасам фосфорного сырья занимает четвертое место в мире. Сырьевая база Республики Казахстан по фосфоритным рудам представлена разведанными запасами по категории  $A + B + C_1$  микрозернистыми (82,5%) и желваковыми фосфоридами (16,8%) Каратауского и Актюбинского бассейнов, а также комплексными фосфорно-урановыми рудами (0,7%) Западного и Северного Казахстана [115–117]. По оценке специалистов, в Казахстане имеется 4 млрд т извлекаемых запасов фосфорсодержащих руд, 15 млрд т – прогнозируемых запасов. «Казахстан в перспективе может стать крупнейшим поставщиком продукции химической отрасли. Несмотря на пережитые трудности переходного периода рыночных отношений, отрасль сохранила свой потенциал. Считаю, что нам сегодня надо комплексно рассмотреть вопросы химической промышленности, я буду это лично контролировать» – сказал Н. А. Назарбаев на республиканском совещании по вопросам химической промышленности Казахстана в Жамбылской области [118].

Основу сырьевой базы фосфорной промышленности Республики Казахстан составляют расположенные в Жамбылской и Южно-Казахстанской областях микрозернистые фосфориты Каратауского бассейна, в частности, как сказано выше, выявлено 45 месторождений, из них 14 являются наиболее значимыми. Крупнейшие из них: Жанатасское, Кокджонское, Коксуйское, Гиммельфарбское, Угбасское.

Каратауский бассейн фосфоритовой руды является одним из крупнейших в мире и расположен в пределах хребта Малого Каратау [80]. Каратауский бассейн вытянут с северо-востока на юго-восток на 120 км, при ширине от 15 до 25–30 км. Площадь его составляет 2500 км<sup>2</sup>. Фосфоритовые месторождения размещаются вдоль прерывистых полос выхода фосфоритонесной породы на поверхность протяженностью до 20–40 км (рис. 2.3) [119]. Основные объемы промышленных ресурсов бассейна Каратау (около 80%) сосредоточены на пяти рудниках – Жанатас, Кок-Джон, Тьесай,



Аксай, Чулактау, которые характеризуются большой протяженностью и наличием продуктивных пластов и, по подсчетам, составляют 1,2 млрд т. Общие запасы и прогнозные ресурсы фосфоритов Каратауского бассейна оцениваются в 15 млрд т руды (3,5 млрд т  $P_2O_5$ ). Центр разработки фосфоритовой руды – город Жанатас.



Рис. 2.3. Карта Каратауского фосфоритового бассейна [122]

Первые сведения о фосфоритах бассейна получены в 1936 г., а с 1938 развернуты поисково-оценочные и разведочные работы, проведена промышленная оценка месторождений. Промышленная добыча руды фосфоритов бассейна Каратау была начата в 1946 г.

Фосфориты бассейна Каратау имеют осадочный характер. Десятки миллионов лет назад на месте Казахстана было теплое море, в котором жили моллюски, имевшие раковины, которые, отмирая, образовывали пласты фосфатсодержащих руд. Со временем эти пласты поднялись, море отступило и пласты претерпели различные превращения. Так образовался фосфоритовый бассейн Каратау [120, 121].

Фосфоритовая порода состоит из трех основных горизонтов: нижние доломиты (6–8 м), кремнистый (до 15–25 м) и фосфоритовый

(до 30–60 м). Фосфоритовый горизонт расчленяется пачкой фосфатокремнистых сланцев на нижние и верхние фосфоритовые пачки. На месторождениях Каратауского фосфоритоносного бассейна фосфоритные руды залегают с падением от 20–30 до 70–90°, обычно выходят на поверхность и доступны для преобладающей открытой добычи. Однако главная часть запасов и ресурсов (80%) залегает на глубине свыше 150–200 м и может быть разработана только подземным способом, при котором качество добываемой руды заметно снижается и требует обязательного обогащения.

По данным, приведенным в работах [123–125], руды бассейна Каратау представлены в основном фосфоритами с зернистой и оолитово-зернистой структурой. Фосфатные зерна состоят из слаботораскристаллизованного (до почти изотропного) фосфата. Фосфатное вещество фосфоритов представлено фторапатитом, а также франколитом и курскиком [126, 127], которые являются изоморфными разновидностями фторапатита, в котором фосфор частично замещен углеродом.

Фосфатное вещество по химическому составу и параметрам кристаллической решетки относится к фторкарбонатапатиту. Установлено [128], что для фосфатного вещества фосфоритов Каратау характерны постепенные переходы от  $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$  к  $\text{CaP}_4\text{C}_2\text{O}_{22}(\text{F}, \text{OH})_4$ , обусловленные способностью замещения в кристаллической решетке минералов части атомов на углерод и гидроксиды.

В фосфоритах бассейна Каратау наряду с фосфатными зернами содержатся и нефосфатные зерна: кварц, полевые шпаты, слюда и т. д. Однако их содержание не превышает 3–5% в общей массе.

Зерна и оолиты в фосфоритах сцементированы в основном фосфатными, а также и нефосфатными цементами. В состав цементирующего вещества входят фосфат, карбонат и халцедон. Реже встречаются цементы смешанного состава – фосфатно-карбонатный, кремнисто-фосфатный, кремнисто-карбонатный или фосфатно-кремнисто-карбонатный, представляющие собой тонкую смесь указанных компонентов [123, 125, 128–130].

Цемент фосфоритов представлен в основном доломитом и кальцитом. Последние образуют также микровключения в фосфатных зернах и в основной массе фосфатно-кремнистых сланцев и кремней. С ростом глубины залегания фосфоритных пластов соотношение доломита и кальцита постепенно меняется. Так, в рудах поверхностной зоны содержание кальцита составляет 50%



от общего количества карбонатов в фосфоритном пласте. Рудные пласты на глубине 50–60 м представлены уже 35% карбонатов, а при глубине 100 м карбонаты практически переходят в доломиты. Нерастворимый остаток (н. о.) представлен главным образом халцедоном и кварцем, а также полевыми шпатами и гидрослюдами.

Карбонатно-фосфатные руды на 70–85% состоят из наиболее прочных грубоплиточных и массивных фосфоритов, фосфатно-кремнисто-карбонатные на 70% – из плиточных разностей, а пелитоморфно-кремнистые содержат до 35% тонкоплитчатых и листовых пород.

Фосфоритные руды бассейна Каратау характеризуются в целом неоднородным и сложным минералого-петрографическим составом, а разнообразие форм связей минералов друг с другом, наличие в фосфате пелитоморфных включений кремнистых, карбонатных и других компонентов предопределяют трудности разделения руд по минеральному составу [130, 131].

Около 70% ресурсов фосфоритного сырья бассейна Каратау, а также основные запасы фосфоритных руд остаточно-метасоматического типа содержат 14–23%  $P_2O_5$  [123]. Неоднородное расположение фосфоритных отложений в месторождениях бассейна Каратау обуславливает непостоянство содержания в них основных химических компонентов ( $P_2O_5$ , CaO, MgO,  $SiO_2$ ,  $CO_2$ ), что свидетельствует о сложности и многообразии форм связи фосфата с другими минералами. Авторы работ [123–127, 129], классифицируя такие изменения содержания  $P_2O_5$  в руде, подразделяют фосфориты на следующие их промышленные типы, приведенные в табл. 2.1.

Так как фосфориты бассейна Каратау являются труднообогащаемыми, то для кислотной переработки на водорастворимые удобрения применяют руду с содержанием не менее 24,5%  $P_2O_5$ . Вместе с фосфоритами на большинстве месторождений в непосредственном контакте залегают мощные пачки слабофосфатных кремней. Наличие различных примесей, сложный и непостоянный состав затрудняют их прямую переработку на фосфорную кислоту кислотным методом экстракции. Это обстоятельство явилось основной причиной широкого применения в 60–90 годах прошлого столетия в бывшем СССР электротермического метода переработки фосфатных руд с получением желтого фосфора, к которому предъявляются менее жесткие требования к химическому составу [117, 132–134]. Однако наличие в фосфоритонесных пластах гли-

нистых сланцев, щелочей и серы создают определенные сложности при переработке фосфоритов Каратау этим методом.

По данным авторов работ [131, 133, 134], значительная часть фосфоритов Каратау (более 40%) отличается низким средним содержанием  $P_2O_5$  в пределах 4,0–17,5%. Это предопределяет необходимость разработки новых технологий по вовлечению низкосортного фосфоритного сырья для производства фосфорсодержащих удобрений.

При добыче и первичной переработке (дроблении и классификации) фосфоритной руды на горнодобывающих предприятиях образуется большое количество отсева мелких фракций класса 0–5 мм, непригодных для переработки при производстве фосфора, экстракционной фосфорной кислоты и фосфорных удобрений, которые складировались в отвалах рудников. Общее количество фосфоритной мелочи, в зависимости от химико-минералогического состава и физико-химических свойств фосфоритов различных месторождений бассейна Каратау, составляет более 60% от объема добытой фосфоритной руды [135–137].

В работе [138] указано, что  $P_2O_5$  в пробах фосфоритной мелочи меньше, чем в кусковом фосфорите. Запасы фосфоритных руд и их качественная характеристика приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

**Качественная характеристика фосфоритных руд  
и фосфорсодержащих пород бассейна Каратау [136–138]**

| Наименование                              | Балансовые фосфоритные руды, % |                | Забалансовые фосфоритные руды, % |                | Фосфатно-кремнистые породы, % |                | Фосфатизированные кремни (флюс), % |                |
|-------------------------------------------|--------------------------------|----------------|----------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|------------------------------------|----------------|
|                                           | пределы содержания             | средние данные | пределы содержания               | средние данные | пределы содержания            | средние данные | пределы содержания                 | средние данные |
| $P_2O_5$                                  | 15,0–30,0                      | 23,5           | 15,0–23,0                        | 17,5           | 5,0–15,0                      | 11             | 0,5–8,0                            | 4,0            |
| CaO                                       | 25,0–50,0                      | 42,5           | 25,0–40,0                        | 30,0           | 12,0–30,0                     | 20,0           | 1,6–16,0                           | 8,0            |
| MgO                                       | 0,5–7,0                        | 3,5            | 0,5–6,0                          | 3,0            | 0,5–3,5                       | 2,0            | 0,2–0,3                            | 1,6            |
| SiO <sub>2</sub>                          | 5,0–35,0                       | 15,0           | 15,0–45,0                        | 30,0           | 40,0–70,0                     | 50,0           | 65,0–95,0                          | 80,0           |
| CO <sub>2</sub>                           | 2,5–15,0                       | 8,0            | 3,0–13,0                         | 7,0            | 1,0–8,0                       | 5,0            | 1,0–6,0                            | 3,0            |
| R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>             | 0,5–3,0                        | 1,5            | 1,0–3,0                          | 2,0            | 1,5–8,0                       | 4,0            | 0,5–2,5                            | 1,0            |
| K <sub>2</sub> O +<br>+ Na <sub>2</sub> O | 0,5–1,5                        | 1,0            | 0,5–1,5                          | 1,0            | 0,5–1,5                       | 2,0            | 0,5–1,5                            | 1,0            |
| Запасы (месторождения)                    | 60                             |                | 13                               |                | 8                             |                | 19                                 |                |

Значительное содержание примесей глинозема в мелочи фосфорита авторы [138] объясняют тем, что содержащиеся во вмещающих породах минералы глинозема при измельчении переходят в отсев мелочи, так как имеют более низкую прочность.

В табл. 2.2 приведены данные о химическом составе проб фосфоритной мелочи различного гранулометрического состава. Общеизвестно, что фосфаты в фосфорите связаны с карбонатными минералами ( $\text{CaCO}_3$ ) в виде карбонат- или гидроксилапатита в виде франколита или курскита  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot x\text{CaCO}_3 \cdot y\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Кроме этого, в мелкую фракцию фосфатного сырья переходят кварцитные ( $\text{SiO}_2$ ) и глинистые породы ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ). Фторид кальция  $\text{CaF}_2$  тесно связан с фосфатным веществом и при дроблении в мелочь не переходит, за счет этого фосфатные зерна в фосфоритной мелочи меньше содержат свободного фтора. В фосфоритной мелочи содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  больше по сравнению с его содержанием в кусковом фосфорите. Повышенное содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и щелочей в фосфоритной мелочи предопределяет сравнительно низкие температуры ее плавления.

По настоящее время на предприятиях фосфорной отрасли в основном перерабатывали богатые и рядовые фосфоритные руды. В то же время бедные фосфориты и фосфатно-глинистые кремнистые сланцы, в связи с их химическим и минералогическим составами и отсутствием научно обоснованных методов их переработки, в фосфорной промышленности не использовались.

Таблица 2.2

**Химический состав проб фосфоритной мелочи  
различного гранулометрического состава [139]**

| Гранулометрический состав, мм | Химический состав, %   |                |              |              |                         |                         |      |               |                                            |          |
|-------------------------------|------------------------|----------------|--------------|--------------|-------------------------|-------------------------|------|---------------|--------------------------------------------|----------|
|                               | $\text{P}_2\text{O}_5$ | $\text{SiO}_3$ | $\text{CaO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | F    | $\text{SO}_3$ | $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ | п. п. п. |
| +5,0                          | 24,86                  | 16,71          | 39,11        | 2,04         | 1,87                    | 1,72                    | 2,78 | 0,86          | 0,49                                       | 9,47     |
| 5,0–3,0                       | 23,51                  | 17,05          | 39,21        | 1,35         | 1,86                    | 2,41                    | 2,70 | 1,31          | 0,55                                       | 10,05    |
| 3,0–1,0                       | 22,99                  | 17,91          | 38,56        | 1,74         | 1,60                    | 2,57                    | 2,43 | 1,20          | 0,77                                       | 10,07    |
| 1,0–0,5                       | 22,01                  | 21,06          | 34,56        | 1,72         | 1,93                    | 2,40                    | 1,97 | 1,61          | 1,29                                       | 11,45    |
| 0,5–0,1                       | 20,80                  | 21,51          | 33,40        | 2,80         | 1,98                    | 2,70                    | 1,80 | 1,31          | 1,48                                       | 12,40    |
| –0,1                          | 20,58                  |                | 32,74        | 2,72         | 1,59                    | 2,33                    | 1,71 | 1,79          | 1,50                                       | 13,04    |

Уменьшение содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  в фосфорите сопровождается повышением других компонентов пустой породы, и, естественно,

такое изменение содержания того или иного компонента в фосфоритной руде оказывает существенное влияние на ее структуру и физико-химические свойства.

С целью переработки фосфоритной мелочи разработаны различные технологии агломерации фосфоритного сырья [135–137]. В Джамбылском филиале ТОО «Казфосфат» (Ново-Джамбылский фосфорный завод) в конце 70-х годов прошлого столетия было создано единственное на постсоветском пространстве уникальное производство по окускованию фосфоритной мелочи методом агломерации с применением теплового агрегата – обжиговой машины пеллетного типа. Следует отметить, что в процессе дробления и классификации агломерата к технологическому переделу на желтый фосфор в отсев класса 0–5 мм переходит практически более 50% фосфоритной мелочи [136], прошедшей термическую обработку. Агломерат, полученный в производственных условиях, обладает низкой механической прочностью, поэтому выход годного агломерата класса +6 мм составляет не более 45–50% [136, 140]. Эту мелочь, которая прошла термическую обработку, можно применять при получении минеральных удобрений по бескислотному методу. С приходом в Казахстан крупной компании ОАО МХК «Еврохим» и при планируемом росте объемов добычи фосфоритов и производства фосфора и фосфорных удобрений проблема расширения использования мелких фракций фосфоритного сырья представляет собой важную народнохозяйственную задачу [141].

Наряду с крупнейшим фосфоритным бассейном Каратау, сформированным из труднообогатимых фосфоритов желтоватого типа, на основе которых в ТОО «Казфосфат» производят различные фосфорсодержащие продукты, имеются месторождения легкообогатимых фосфоритов ракушечного типа [142–147]. Месторождения желваковых фосфоритов, составляющих 17% от общих запасов Республики Казахстан, расположены в Актюбинском бассейне – Чилисайское, Богдановское, Коктобинское, Шолакское, Алгинское, Покровское, Родниковское, Айтпайское и Исетское, при среднем содержании  $P_2O_5$  – 9,6%. Значительная часть  $P_2O_5$  в этих рудах существует в лимонно-растворимой форме, это позволяет применять их в качестве минеральных удобрений из тонкоизмельченной фосфоритной муки [148].

Комплексные руды урановых месторождений сосредоточены в Западном Казахстане и содержат в среднем 6,2%  $P_2O_5$ .

Фосфор-урановые руды со средним содержанием  $P_2O_5$  около 19,7% расположены в трех месторождениях Северного Казахстана: Заозерное, Тастыколь, Восточно-Тастыкольское – и являются резервными.



### **2.3. Характеристика сырьевой базы производства фосфорсодержащих удобрений Республики Беларусь**

Научно обоснованная годовая потребность Республики Беларусь в фосфорсодержащих минеральных удобрениях на 2014–2017 г., по оценке специалистов, составляла 325 тыс. т в пересчете на  $P_2O_5$  [19]. В то же время фактическое потребление фосфорсодержащих удобрений в стране составило в 2015 г. 78,17 тыс. т  $P_2O_5$ , а в 2016 г. – 68,0 тыс. т  $P_2O_5$  [19].

Известно, что на территории Республики Беларусь имеются разведанные запасы фосфоритных руд, формирование которых происходило в меловой период с двумя этапами накопления фосфоритов: раннемеловым и позднемеловым [148, 149]. Первые, в свою очередь, представлены черными и темно-серыми слюдистыми глинами и алевроитами, переслаивающимися с глауконитово-кварцевыми песками. Они включают беспорядочно рассеянные мелкие конкреции и желваки песчанистых фосфоритов. Мощности выявленных слоев песчано-глинистых отложений, обогащенных фосфоритами, в Припятском прогибе составляют 0,1–6,8 м при среднемневзвешенном содержании  $P_2O_5$  1,4–1,9%. Глубина залегания рудных пачек 156,4–234,6 м [150]. В пределах Жлобинской седловины глубина залегания фосфоритоносных нижнемеловых отложений составляет 116 м. Мощность их 0,5–6,0 м. Размеры желваков – до 10 см. Средневзвешенное содержание  $P_2O_5$  – 2,2%. Максимальная величина содержания фосфора (5,4%  $P_2O_5$ ) в отложениях раннего мела зарегистрирована на глубине 124 м.

Сожский бассейн расположен на юго-восточном склоне Оршанской впадины и имеет свое продолжение за пределами Беларуси в Брянской области Российской Федерации. Рудоносными являются кварцево-глауконитовые пески, содержащие желваки

фосфорита, песчано-желвачный материал и фосфоритные плиты. Руды этого бассейна относятся к желваковому промышленному типу и характеризуются весьма трудной обогатимостью. В бассейне предварительно разведаны Мстиславльское и Лобковичское месторождения, установлены семь мелких проявлений желваковых фосфоритов, а также четыре проявления вторичных скопленных конкреций фосфоритов в четвертичных отложениях [149].

Следует также отметить широкое развитие на территории Брестской впадины и Полесской седловины мергельно-меловых пород турон-палеоценовой глинистой фосфатоносной коры выщелачивания [151]. Однако фосфатные глины при среднем содержании  $P_2O_5$  5,65–7,28% на перспективных площадях характеризуются весьма незначительной мощностью (0,2–0,5 м) и залегают на глубине 40–70 м [151], что делает их добычу экономически нецелесообразной.

Перспективным является Юго-Западный Припятский фосфоритоносный бассейн. Он в структурном отношении расположен на южном склоне Подляско-Брестской впадины. Фосфоритовая минерализация приурочена к глинисто-алевритово-песчаным фациям. Перспективная площадь вытянута в направлении от Дрогичина на востоке до границы с Польшей – на западе. В восточной части бассейна в 30 км южнее Дрогичина в 1986–1991 гг. проведены поисково-оценочные работы на Ореховском месторождении. Аналогичными работами в это же время изучено месторождение Приграничное, расположенное на западе участка в 10 км к юго-востоку от станции Дубица [149]. Месторождение Приграничное представлено двумя пластами желваковых фосфоритов, аналогичных породам Ореховского месторождения. Запасы по категории  $C_2 + P_1$  составляют 19,2 млн т (1,24 млн т фосфорного ангидрида). Среднее содержание  $P_2O_5$  – 6,43% [149].

Ореховское месторождение состоит из нескольких залежей, располагающихся в базальном горизонте киевских отложений. Геолого-промышленный тип оруденения – желваковый. Фосфоритовая руда представляет собой гравийно-песчаные отложения с желваками фосфоритовых песчаников. Примечательная особенность руд – отсутствие фосфоритной плиты, что делает их более благоприятными для отработки по сравнению с рудами мелового Сожского фосфоритового бассейна. Содержание фосфорного ангидрида в рудах – 4,44–9,90%, среднее – 5,92%. Формовочные пески составляют 34,5% исходной руды, содержание фтора –



0,99%. Средняя мощность вскрыши – 31,7 м, рудных тел – 1,58 м. Запасы категорий  $C_2 + P_1$  для всех залежей на площади 115,4 км<sup>2</sup> составляют 229,3 млн т руды (13,6 млн т  $P_2O_5$ ), в том числе по категории  $C_2$  – 84,6 млн т руды. Ресурсы формовочных песков – 38,2 млн. т, фтора – 2,27 млн т. Руды пригодны для получения фосфоритной муки и концентрированных удобрений [149]. Технико-экономические расчеты Донецкого филиала Института минеральных ресурсов в 1989 г. показали нерентабельность в то время вовлечения Ореховского и Приграничного месторождений в разработку по причине низкого содержания пентоксида фосфора в рудах и сложных горнотехнических условий. К настоящему времени геологическими работами разной степени детальности в Беларуси выявлены запасы  $P_2O_5$  не менее чем 50 млн. т, сосредоточенные в желваковых рудах четырех месторождений. Имеется также ряд мелких фосфоритовых проявлений руд желвакового типа.

Наиболее перспективным по запасам, условиям залегания и добычи, по мнению белорусских ученых, представляется месторождение Мстиславльское Могилевской области. Общие запасы фосфоритов данного месторождения оцениваются в 175 млн т. Руда относится к подтипу бедных маложелезистых руд желвакового типа с содержанием  $P_2O_5$  от 6 до 15 мас. % (в зависимости от класса крупности) [152]. Мстиславльское месторождение расположено на северо-восточной окраине города Мстиславля Могилевской области. Рудоносные породы залегают на глубине 3,5–85,0 м. Средняя мощность вскрышных пород – 35 м. Предварительной разведкой (1967–1969 гг.) на месторождении разведаны запасы по категории  $C_1$  в количестве 43 млн т руды,  $P_2O_5$  – 4,1 млн т), по категории  $C_2$  – 131,9 млн т руды. Мощность рудных горизонтов – 0,05–4,10 м. Содержание  $P_2O_5$  – 1,8–18,0%,  $Fe_2O_3$  – 1,8–4,5%. Площадь месторождения – 83,3 км<sup>2</sup> [149]. Фосфат, глауконит и кварц являются основными минералами руды Мстиславльского месторождения. В небольших количествах встречаются гидроокислы железа, гидрослюда, кальцит, полевой шпат, органическое вещество. Фосфат состоит из беспорядочно расположенных пучков различных игольчатых кристаллов длиной 0,03–0,05 мм и более крупных зерен – до 0,3 мм, промежутки между которыми заполнены глауконитом, кварцем, органическим веществом [153].

Лобковичское месторождение расположено к северу от Кричева. Продуктивная толща залегает на глубине 20,5–79,0 м. Средняя

мощность вскрышных пород – 35 м. Мощность рудного горизонта 0,10–2,95 м. Содержание  $P_2O_5$  0,9 – 18,2%,  $Fe_2O_3$  – 0,2–0,5%. По результатам предварительной разведки запасы руды по категории  $C_1$  составляют 18,6 млн т ( $P_2O_5$  – 1,0 млн т), по категории  $C_2$  – 227 млн т [149].

Детальное изучение вещественного состава наиболее перспективных белорусских месторождений фосфатных руд было выполнено в начале 2000-х годов в ИОНХ НАНБ под руководством профессора Можейко Ф. Ф. Как показал анализ химического состава технологических проб Мстиславльского, Лобковичского, Ореховского месторождений, все они сходны между собой по минеральному составу. Отличие заключается лишь в количественных соотношениях входящих в них минералов. Содержание  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  и других компонентов варьируется также в тех же пределах, а концентрация  $P_2O_5$  близка к среднему его содержанию, составляющему 7,15–7,54% [153]. Основная масса фосфатного материала (до 89,0–93,7%) сосредоточена в более крупных классах (+1 мм). Содержание  $P_2O_5$  в классе +1 мм находится в пределах 10,2–15,7%, в классе –1 мм концентрация  $P_2O_5$  составляет 1,5–3,0%. Выход класса +1 мм достигает 60% от исходной руды. Кварц преимущественно концентрируется в более мелких фракциях. Содержание  $SiO_2$  в классе –0,5 мм составляет 84,1%. Следовательно, классификация исходной фосфоритной руды по классу +1 мм приводит к ее обогащению. Это создает благоприятные условия для предварительного обогащения белорусских фосфоритов и выделения в процессе промывки и классификации в тонкие классы основной массы песка. Однако фосфоритовые руды белорусских месторождений обладают невысокой степенью раскristаллизации и характеризуются сильной вкрапленностью в другие минералы. Кроме того, не только сами фосфаты, но и большинство других сопутствующих порообразующих минералов, таких как глауконит, гидрослюда, доломит, халцедон, имеют невысокую степень рекристаллизации. Из-за слабой раскristаллизации большинства минералов, слагающих руды желваковых фосфоритов, технологические помолы их даже при тонкодисперсном измельчении (–0,16 мм) содержат большое количество (25–30%) сростков фосфата с другими минералами. И даже центрифугированием в тяжелых средах не удастся выделить мономинеральные фосфатные фракции с высоким извлечением  $P_2O_5$ . Из-за высокой вкрапленности желваковых фосфоритов пределы измельчения таких руд с целью

дальнейшего их обогащения достигают 0,15–0,10 мм [154]. Очевидно, что для полного раскрытия фосфата, обособления его в более мономинеральные частицы с целью получения высококачественных фосфоритовых концентратов, кондиционных для химической переработки, необходимо измельчать желваковые руды до еще более тонкодисперсных фракций (менее 0,071 мм) [153]. Но это резко повышает стоимость обогащения и значительно ухудшает процессы сгущения, фильтрации и сушки готового продукта. Кроме того, процесс флотационного обогащения белорусских фосфоритов осложнен еще рядом причин [155]:

- наличие стабильной объемной пены во флотационных машинах вследствие образования так называемой «трехфазной пены», пузырьки которой стабилизированы очень тонкими минеральными частицами;

- значительное колебание качественно-количественных показателей обогащения фосфоритов при изменении (даже незначительном) химико-минералогического и гранулометрического составов;

- большие удельные расходы флотореагентов, которые в 5–10 раз выше, чем при обогащении апатитовых руд, вследствие тонкого измельчения белорусских фосфоритов с целью получения высококачественного флотационного концентрата и снижения потерь  $P_2O_5$  с отходами производства.

Таким образом, желваковые руды месторождений Республики Беларусь по своим минералогическим, структурно-текстурным и технологическим признакам схожи с отложениями месторождений желваковых фосфоритов Русской платформы. При организации промышленной добычи белорусских фосфоритов, как показали исследования по их обогащению, они могут быть успешно использованы для получения фосфорных удобрений.

С учетом важности задачи создания собственной сырьевой базы для получения фосфорсодержащих удобрений белорусскими учеными в рамках Государственной научно-технической программы «Минеральные удобрения» был выполнен комплекс работ, целью которых явилось исследование возможности и обоснование целесообразности вовлечения месторождений белорусских фосфоритов в промышленную эксплуатацию. Работа включала ряд заданий, направленных на уточнение запасов, условий залегания и методов добычи, отработку технологии обогащения фосфоритов (ИОНХ НАНБ), отработку технологий химической переработки фосфоритов

с получением фосфорсодержащих удобрений (исполнитель БГТУ) и подготовку технико-экономического доклада целесообразности освоения месторождений (ОАО «Белгорхимпром») [148]. В результате исследований, проведенных в ИОНХ НАНБ под руководством профессора Можейко Ф. Ф., разработаны комплексные методы обогащения этих руд, обеспечивающие получение после двух перечисток высококачественного фосфоритового концентрата с содержанием фосфора до 27–28 мас. % при суммарном извлечении  $P_2O_5$  80–84%. Лучшими собирателями при флотации желваковых фосфоритов являются мыла непредельных жирных кислот с длиной углеводородного радикала  $C_{12}$ – $C_{18}$  и их технические продукты – таловое масло и сульфатное мыло. Предложено два метода обогащения измельченной фосфоритовой руды [155]: удаление наиболее вредных глауконитовых и глинистых минералов в голове технологического процесса флотационным обесшламливанием; удаление глауконитовых и глинистых минералов путем сепарации фосфоритовой руды в сильном электромагнитном поле, основанное на существенном различии магнитной восприимчивости этих минералов. Причем содержание наиболее нежелательных примесей полуторных оксидов (железа и алюминия) в полученном концентрате в 2–4 раза ниже по сравнению с фосфоритовыми концентратами российских месторождений Егорьевское и Вятско-Камское [155]. Концентраты основной флотации без соответствующих перечистных операций могут использоваться в качестве фосфоритной муки 3-го сорта.

В результате выполненного коллективом сотрудников кафедры ТНВиОХТ БГТУ под руководством профессоров Воробьева Н. И. и Дормешкина О. Б. комплекса исследований доказана возможность использования данного вида сырья для получения ЭФК и комплексных удобрений. В процессе упарки были получены образцы ЭФК с содержанием  $P_2O_5$  до 45–48 мас. %. Полученные на базе упаренной ЭФК образцы аммофоса по своему составу соответствовали требованиям ГОСТ 189978–85 к аммофосу марки Б первого сорта, а полученный из флотоконцентрата и неупаренной ЭФК аммофосфат соответствовал требованиям ТУ 113-03-25-91–90. По результатам выполненного комплекса исследований специалистами ОАО «Белгорхимпром» выданы «Исходные данные на разработку технико-экономического доклада целесообразности промышленного освоения белорусских месторождений фосфоритов». Расчеты экономической целесообразности использования

белорусских фосфоритов показали, что полная стоимость одной тонны фосфорной кислоты на российском сырье (апатитовом концентрате) в 1,3 раза превышает себестоимость одной тонны кислоты из фосфоритов Мстиславского месторождения. Освоение данного месторождения может позволить в перспективе более чем на 50% сократить импорт апатитовых руд и в значительной степени решить проблему обеспеченности Республики Беларусь фосфором.

Однако освоению месторождений белорусских фосфоритов препятствует отсутствие решений по оптимальному методу добычи этих руд в сложных горно-геологических условиях их залегания. Наиболее экологически безопасным методом добычи белорусских фосфоритов признан метод скважинной гидродобычи. Но для его широкомасштабного промышленного внедрения требуется выполнение большого объема геологоразведочных и опытных работ, решение целого ряда технических и экологических проблем со значительным объемом инвестиций.

Выполненный комплекс исследований доказывает техническую возможность и экономическую целесообразность переработки белорусских фосфоритов в действующих производствах комплексных удобрений и ЭФК и является научной основой для организации их практической переработки.

С учетом негативных тенденций мирового рынка фосфатного сырья актуальность задачи вовлечения белорусских фосфоритов в промышленную переработку будет только возрастать, а работы по поиску оптимальных технических решений организации их добычи должны быть продолжены.



## **2.4. Влияние вида и качества фосфатного сырья на технико-экономические показатели производства фосфорсодержащих комплексных удобрений**

На современном этапе все более актуальным становится расширение фосфатно-сырьевой базы и вовлечение в переработку фосфатов новых месторождений, что и является одной из задач предприя-



тий Беларуси, Казахстана и других стран СНГ, производящих минеральные фосфорные удобрения. Это обусловлено прежде всего изменением мировых цен на сырье, а также стремлением стран – экспортеров фосфатных руд организовать их переработку по месту добычи. Не менее актуальными вопросами являются техническая и экономическая целесообразность вовлечения низкосортного фосфатного сырья в переработку на комплексные минеральные удобрения.

Однако, как показал опыт ОАО «Гомельский химический завод» и ряда других предприятий, переход на иные источники сырья не является чисто технической процедурой, а связан с необходимостью существенного изменения технологического режима и в отдельных случаях приводит к аварийным ситуациям и остановке производства. Кроме того, изменение состава руд, в частности содержания фосфора, фтора, оксидов полуторных металлов, карбонатов и ряда других примесей, неизбежно окажет влияние на технико-экономические показатели производства фосфорсодержащих удобрений в целом. Так, технология производства экстракционной фосфорной кислоты и фосфорсодержащих удобрений на ОАО «Гомельский химических завод» изначально разрабатывалась под использование апатитового концентрата, поставляемого российской компанией «Фосагро», то есть Кировский апатитовый концентрат. Однако начиная с 2005 г. у предприятия возникли проблемы, связанные с непрерывным удорожанием фосфатного сырья и сложностями в обеспечении его поставок. Это обусловлено существенным снижением качества перерабатываемой руды. Так, с 1968 по 1998 г. среднее содержание  $P_2O_5$  в руде снизилось с 18,01 до 14,39 мас. %, что, в свою очередь, привело к снижению степени извлечения фосфора в товарный продукт на 4%, резкому возрастанию в 3,5 раза расхода флотационных реагентов.

Данная ситуация требовала поиска других поставщиков фосфатного сырья, коим явилась еще одна российская компания «Еврохим», в состав которой входит Ковдорский горно-обогатительный комбинат (Мурманская область), где ведется добыча апатитовых концентратов. Предполагалось, что с завершением строительства новой обогатительной фабрики компания получит возможность экспортировать фосфорное сырье на ОАО «Гомельский химический завод». На ОАО «Ковдорский ГОК» действующая мощность по производству апатитового концентрата, содержащего 38 масс. %  $P_2O_5$ , к 2010 г. составила 2,4 млн т, а с 2025 по 2050 г. мощность будет



снижаться и составит только 1,8 млн т/год. Поэтому предприятием были заключены контракты на поставку сырья из Марокко, Иордании, Сирии и Казахстана и ряда других стран. Прорабатывались варианты поставки из других Африканских стран и стран Юго-Восточной Азии. В связи с этим учеными кафедры ТНВиОХТ БГТУ под руководством авторов монографии проведена работа по определению технико-экономических аспектов, возникающих при переходе с кировского апатитового концентрата на иные источники фосфатного сырья [156].

Объектами исследования являлись апатитовые концентраты Кировского и Ковдорского месторождений, североафриканские фосфориты Алжира, Марокко и Туниса, ближневосточные фосфориты Иордании и Сирии. Образцы природных фосфатов исследованы методами рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии. Рентгенофазовый анализ проводился с использованием рентгеновского дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker, расшифровка рентгенограмм (описание фаз) проводилась с использованием базы данных JCPDS International Centre for Diffraction Data, прилагаемой к прибору. ИК спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре NEXUS компании NICOLET (США).

На основании данных рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии, химического анализа, а также выполненных балансов по катионам и анионам с учетом их заряда был рассчитан возможный вещественный состав исследуемых природных фосфатов, представленный в табл. 2.3–2.6 [156].

Таблица 2.3

**Химический состав фосфатного сырья**

| Содержание компонентов, мас. % | Апатиты   |            | Фосфориты |         |        |          |       |
|--------------------------------|-----------|------------|-----------|---------|--------|----------|-------|
|                                | Кировский | Ковдорский | Алжира    | Марокко | Туниса | Иордании | Сирии |
| H <sub>2</sub> O               | 0,22      | 0,20       | 1,20      | 0,30    | 1,05   | 0,87     | 1,09  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 39,16     | 38,35      | 29,41     | 35,64   | 29,25  | 31,88    | 30,59 |
| CaO                            | 50,32     | 52,96      | 50,10     | 51,86   | 50,03  | 48,95    | 49,37 |
| MgO                            | 0,09      | 2,58       | 0,0076    | 0,36    | 0,51   | 0,26     | 0,54  |
| F                              | 3,27      | 4,72       | 3,40      | 3,42    | 2,94   | 3,33     | 3,27  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,54      | 0,43       | 0,38      | 0,31    | 0,31   | 0,38     | 0,31  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,63      | 1,24       | 1,30      | 0,62    | 0,89   | Отс.     | Отс.  |
| SO <sub>3</sub>                | 0,10      | 0,20       | 2,75      | 0,64    | 3,14   | 0,84     | 1,11  |
| SiO <sub>2</sub>               | 1,00      | 0,21       | 0,64      | 2,90    | 5,24   | 9,43     | 9,74  |

Окончание табл. 2.3

| Содержание<br>компонентов,<br>мас. % | Апатиты   |            | Фосфориты |         |        |          |       |
|--------------------------------------|-----------|------------|-----------|---------|--------|----------|-------|
|                                      | Кировский | Ковдорский | Алжира    | Марокко | Туниса | Иордании | Сирии |
| CO <sub>2</sub>                      | Отс.      | 2,50       | 6,32      | 0,08    | 4,06   | 2,08     | 3,25  |
| K <sub>2</sub> O                     | 0,032     | 0,007      | 0,08      | 0,032   | 0,098  | 0,034    | 0,065 |
| Na <sub>2</sub> O                    | 0,29      | 0,11       | 1,20      | 0,23    | 1,46   | 0,37     | 0,58  |
| Cl                                   | 0,16      | 0,056      | 0,0044    | 0,0372  | 0,046  | 0,05     | 0,094 |
| Н. о.                                | 0,19      | 0,64       | 1,02      | 2,72    | 1,23   | 6,43     | 6,34  |
| Орг. в-ва, ppm                       | 0,044     | 0,04       | 0,28      | 0,25    | 0,54   | 0,17     | 0,12  |
| Cd                                   | 0,022     | 0,046      | 19,89     | 40,77   | 21,28  | 6,03     | 6,29  |
| Pb                                   | 4,04      | 1,58       | 2,70      | 3,68    | 4,08   | 3,92     | 3,21  |
| As                                   | Отс.      | 0,056      | 4,93      | 8,90    | 2,88   | 1,00     | 0,39  |

Таблица 2.4

## Расчет баланса по катионам и анионам фосфорита Сирии

| Компоненты                            | %      | Мол.                         | Катионы                                                    |                                | Анионы                                      |                        |
|---------------------------------------|--------|------------------------------|------------------------------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------|------------------------|
| H <sub>2</sub> O                      | 1,09   |                              |                                                            |                                |                                             |                        |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>         | 30,59  | P → 0,4310138                |                                                            |                                | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>               | 1,2930414              |
| CaO                                   | 49,37  | 0,8803903                    | Ca <sup>2+</sup>                                           | 1,7607806                      |                                             |                        |
| MgO                                   | 0,54   | 0,0133980                    | Mg <sup>2+</sup>                                           | 0,0267960                      |                                             |                        |
| F                                     | 3,27   | 0,1721198                    |                                                            |                                | F <sup>-</sup>                              | 0,1721198              |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        | 0,31   | Fe → 0,0038825               | Fe <sup>3+</sup>                                           | 0,0116475                      |                                             |                        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        | 0,71   | Al → 0,0139269               | Al <sup>3+</sup>                                           | 0,0417806                      |                                             |                        |
| SO <sub>3</sub>                       | 1,11   | 0,0138639                    |                                                            |                                | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>               | 0,0277278              |
| SiO <sub>2</sub>                      | 9,74   | 0,1621056                    |                                                            |                                | SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup><br>без н. о. | 0,3242112<br>0,1131744 |
| CO <sub>2</sub>                       | 3,25   | 0,0738472                    |                                                            |                                | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>               | 0,1476944              |
| K <sub>2</sub> O                      | 0,065  | K → 0,0013801                | K <sup>+</sup>                                             | 0,0013801                      |                                             |                        |
| Na <sub>2</sub> O                     | 0,58   | Na → 0,0187161               | Na <sup>+</sup>                                            | 0,0187161                      |                                             |                        |
| Cl                                    | 0,042  | 0,0011847                    |                                                            |                                | Cl <sup>-</sup>                             | 0,0011847              |
| Н. о.                                 | 6,34   | SiO <sub>2</sub> → 0,1055184 | Σ                                                          | 1,8611009                      | Σ                                           | 1,7549425              |
| Σ (без орг. в-в<br>и ppm)             | 107,01 |                              |                                                            |                                | Δ                                           | 0,1061584              |
| Σ (без орг. в-в,<br>ppm и н. о.)      | 100,67 |                              | Δ = OH <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O = 0,0530792 → 0,96% |                                |                                             |                        |
| Варианты                              |        |                              |                                                            |                                |                                             |                        |
| вместо SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> |        |                              |                                                            | SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> |                                             | 0,2123168              |
| ост.                                  |        |                              |                                                            | SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> |                                             | 0,0070160              |
|                                       |        |                              |                                                            | Σ                              |                                             | 1,8611009              |
|                                       |        |                              |                                                            | Δ                              |                                             | 0                      |

Таблица 2.5

**Расчет вещественного состава фосфорита Сирии**

| Установленные фазы                                                | Количество         |                        | %            | Избыток, недостаток (–) |                          |
|-------------------------------------------------------------------|--------------------|------------------------|--------------|-------------------------|--------------------------|
| $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$                              | По Р               | 0,1436713              | 72,45        | Ca<br>F                 | 0,1620340<br>0,0284485   |
| $\text{CaSO}_4$<br>В расчете на гипс                              | По $\text{SO}_3$   | 0,0138639              | 1,89<br>2,39 | Ca                      | 0,1481701                |
| $\text{CaCO}_3$                                                   | По $\text{CO}_2$   | 0,0738472              | 7,39         | Ca                      | 0,0743062                |
| $\text{SiO}_2$                                                    | По н. о.           | 0,1055184              | 6,34         |                         |                          |
| Возможные фазы<br>$\text{CaF}_2$                                  | По ост. F          | 0,0142243              | 1,11         | Ca                      | 0,0600819                |
| $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$                                         | По Mg              | 0,006699               | 0,94         | Si                      | 0,0498882                |
| $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$<br>$\text{Al}_2\text{SiO}_5$ | По Al              | 0,0034817<br>0,0034817 | 0,97<br>0,56 | Ca<br>Si                | 0,05660012<br>0,03944310 |
| $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$<br>$\text{CaSiO}_3$                     | По ост.<br>Ca и Si | 0,0085785<br>0,0308646 | 1,96<br>3,59 |                         |                          |
| <i>Итого</i>                                                      |                    |                        | 97,70        |                         |                          |

Таблица 2.6

**Возможный фазовый состав исследуемых природных фосфатов**

| Фосфатное сырье | Основные фазы                                                           | Возможные фазы примесей                                                                                                  |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Апатиты         |                                                                         |                                                                                                                          |
| Кировский       | Фторапатит, гидроксоапатит (фторгидроксоапатит)                         | Нефелин, эгирин, оксид кремния, фосфат алюминия, полевые шпаты, сфен                                                     |
| Ковдорский      | Фторапатит, гидроксоапатит, карбонатапатит (фторгидроксокарбонатапатит) | Доломит, кальцит, оксид кремния, силикаты и гидросиликаты магния, флюорит                                                |
| Фосфориты       |                                                                         |                                                                                                                          |
| Алжира          | Фторапатит, карбонатапатит (фторгидроксокарбонатапатит)                 | Кальцит, доломит, гипс, флюорит, алюмосиликаты натрия-калия, оксид кремния, полевые шпаты, глауконит                     |
| Марокко         | Фторапатит, карбонатапатит (фторгидроксокарбонатапатит) кварц           | Гипс, кальцит, доломит, флюорит, силикаты кальция                                                                        |
| Туниса          | Фторапатит, карбонатапатит (фторгидроксокарбонатапатит)                 | Кальцит, доломит, оксид кремния, флюорит, алюмосиликаты натрия-калия, глауконит, эгирин, полевые шпаты, силикаты кальция |

Окончание табл. 2.6

| Фосфатное сырье | Основные фазы                                                 | Возможные фазы примесей                                    |
|-----------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Фосфориты       |                                                               |                                                            |
| Иордании        | Фторапатит, карбонатапатит (фторгидроксокарбонатапатит) кварц | Кальцит, гипс, флюорит, эгирин, силикаты кальция           |
| Сирии           | Фторапатит, карбонатапатит (фторгидроксокарбонатапатит) кварц | Кальцит, доломит, гипс, флюорит, силикаты магния и кальция |

Основной фазой всех используемых фосфатов является фторапатит, в некоторых возможно присутствие фторгидроксоапатита или фторгидроксокарбонатапатита. Эти апатиты близки по рентгенографическим данным и однозначно методом рентгенофазового анализа не идентифицируются. На присутствие гидроксоапатита указывает наличие в ИК спектрах кировского и ковдорского апатитов, а также фосфорита Марокко полосы при  $3540\text{ см}^{-1}$ , характерной для валентных колебаний группы ОН, хотя не исключено присутствие других минералов, содержащих гидроксогруппы. В ИК спектрах всех фосфатов имеются полосы разной интенсивности и формы в области  $1430\text{--}1460\text{ см}^{-1}$ , характерной для валентных колебаний карбонат-иона. По структуре эти полосы несколько отличаются от полос, имеющих в ИК спектрах доломита и кальцита, и близки полосам, присутствующим в ИК спектрах карбонатапатитов, что позволило сделать выводы о присутствии фосфатов. Для идентификации и расчета содержания фаз примесей использованы также литературные сведения о возможном составе фосфатного сырья, поскольку из-за малой интенсивности рефлексов примесей на рентгенограммах можно говорить только о том, что присутствие данного соединения не исключается.

На основании полученных данных о составе исходного фосфатного сырья был проведен сравнительный расчет технологических балансов и мощности производства экстракционной фосфорной кислоты ОАО «Гомельский химический завод» с учетом перехода на работу с использованием альтернативного фосфатного сырья (табл. 2.7). При выполнении расчетов были взяты фактические данные по технологическим показателям работы производства ЭФК. При выполнении расчетов использовались значения кратности циркуляции, равные 8 : 1, что соответствует данным для пульпы из апатита.

Таблица 2.7

**Данные об изменении мощности производства ЭФК  
при переходе на альтернативные виды фосфатного сырья**

| Вид фосфатного сырья           | Расход фосфатного сырья (натура) на 1 т продукционной кислоты (на 100% Р <sub>2</sub> О <sub>5</sub> ), т/т | Снижение мощности по продукционной кислоте (на 100% Р <sub>2</sub> О <sub>5</sub> ) при переработке 1 т фосфатного сырья, % | Производительность цеха ЦФК (при одинаковом расходе фосфатного сырья) в пересчете на тыс. т Р <sub>2</sub> О <sub>5</sub> , в год | Расход фосфатного сырья (по данным ЦЗЛ ГХЗ), т/ч | Относительное снижение производительности при максимально зафиксированных нагрузках по фосфатному сырью, % | Производительность цеха ЦФК (типовая технологическая нитка) в пересчете на тыс. т Р <sub>2</sub> О <sub>5</sub> , т/год |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Цех фосфорной кислоты-1</b> |                                                                                                             |                                                                                                                             |                                                                                                                                   |                                                  |                                                                                                            |                                                                                                                         |
| Апатит кировский               | 2,645                                                                                                       | 100                                                                                                                         | 110 000                                                                                                                           | 46                                               | 0                                                                                                          | 110 000                                                                                                                 |
| Апатит ковдорский              | 2,914 (+0,269)                                                                                              | 90,78 (-9,2)                                                                                                                | 99 858                                                                                                                            | 40                                               | -13,04                                                                                                     | 86 833                                                                                                                  |
| Сирия                          | 3,520 (+0,875)                                                                                              | 75,16 (-24,8)                                                                                                               | 82 676                                                                                                                            | 31                                               | -33,33                                                                                                     | 55 716                                                                                                                  |
| Тунис                          | 3,852 (+1,207)                                                                                              | 68,67 (-31,3)                                                                                                               | 75 537                                                                                                                            | 31                                               | -33,33                                                                                                     | 50 905                                                                                                                  |
| Алжир                          | 3,922 (+1,277)                                                                                              | 67,45 (-32,5)                                                                                                               | 74 195                                                                                                                            | 31                                               | -33,33                                                                                                     | 50 001                                                                                                                  |
| Иордан                         | 3,383 (+0,738)                                                                                              | 78,2 (-21,8)                                                                                                                | 86 020                                                                                                                            | 31                                               | -33,33                                                                                                     | 57 970                                                                                                                  |
| Киров + Сирия 50/50            | 3,14 (+0,495)                                                                                               | 84,24 (-15,8)                                                                                                               | 92 664                                                                                                                            | 39                                               | -15,21                                                                                                     | 78 562                                                                                                                  |
| Киров + Сирия 80/20            | 2,952 (+0,307)                                                                                              | 89,61 (-10,4)                                                                                                               | 98 571                                                                                                                            | 39                                               | -15,21                                                                                                     | 83 571                                                                                                                  |
| Киров + Ковдор 70/30           | 2,874 (+0,229)                                                                                              | 92,06 (-7,94)                                                                                                               | 101 266                                                                                                                           | 40                                               | -13,04                                                                                                     | 88 057                                                                                                                  |
| Ковдор + Алжир 80/20           | 3,096 (+0,451)                                                                                              | 85,46 (-14,5)                                                                                                               | 94 006                                                                                                                            | 40                                               | -13,04                                                                                                     | 81 744                                                                                                                  |

Окончание табл. 2.7

| Вид фосфатного сырья            | Расход фосфатного сырья (натура) на 1 т продукционной кислоты (на 100% $P_2O_5$ ), т/т | Снижение мощности по продукционной кислоте (на 100% $P_2O_5$ ) при переработке 1 т фосфатного сырья, % | Производительность цеха ЦФК (при одинаковом расходе фосфатного сырья) в пересчете на тыс. т $P_2O_5$ , в год | Расход фосфатного сырья (по данным ЦЗЛ ГХЗ), т/ч | Относительное снижение производительности при максимальном зафиксированном нагрузках по фосфатному сырью, % | Производительность цеха ЦФК (типовая технологическая нитка) в пересчете на тыс. т $P_2O_5$ , т/год |
|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Цех фосфорной кислоты-1</b>  |                                                                                        |                                                                                                        |                                                                                                              |                                                  |                                                                                                             |                                                                                                    |
| Киров + Ал-жир 50/50            | 3,327 (+0,682)                                                                         | 79,5 (-20,5)                                                                                           | 87 450                                                                                                       | 40                                               | -13,04                                                                                                      | 76 043                                                                                             |
| Ковдор + Сирия 70/30            | 3,070 (+0,425)                                                                         | 86,16 (-13,8)                                                                                          | 94 776                                                                                                       | 39                                               | -15,21                                                                                                      | 80 354                                                                                             |
| Ковдор + Марокко 40/60          | 2,971 (+0,326)                                                                         | 89,03 (-10,9)                                                                                          | 97 933                                                                                                       | 42                                               | -8,7                                                                                                        | 89 417                                                                                             |
| <b>Цех фосфорной кислоты -2</b> |                                                                                        |                                                                                                        |                                                                                                              |                                                  |                                                                                                             |                                                                                                    |
| Апатит кировский                | 2,645                                                                                  | 100                                                                                                    | 86 087                                                                                                       | 36                                               | 0                                                                                                           | 86 087                                                                                             |
| Сирия                           | 3,520 (+0,875)                                                                         | 75,16 (-24,8)                                                                                          | 64 703                                                                                                       | 24                                               | -33,33                                                                                                      | 43 135                                                                                             |
| Марокко                         | 3,095 (+0,45)                                                                          | 85,48 (-14,5)                                                                                          | 73 587                                                                                                       | 36                                               | 0                                                                                                           | 73 587                                                                                             |

Примечание: 1 – при переходе с кировского апатита на сирийский фосфорит, по данным обследования ЦЗЛ ГХЗ, падение подачи (расхода) по сырью за счет высокого содержания  $CO_2$  (3,25%) составило 33,33%.

2 – расход фосфоритов Туниса, Алжира и Иордании принимается аналогичным расходу по сирийскому фосфориту, так как данные источники фосфатного сырья характеризуются повышенным содержанием  $CO_2$  (от 2,08 до 6,32%).



Действительно, кратность циркуляции и значения гипсового числа могут быть рассчитаны по известным формулам из специальной литературы. Однако эти расчеты могут быть выполнены только на основании практических данных, которые определяются опытным (аналитическим) путем на действующей установке, в частности концентрации  $\text{SO}_3$  в первом и последнем отсеках экстрактора для отдельных видов сырья [157], а также концентрации оксида кальция в кислоте и фосфогипсе. Величина съема фтора при упаривании кислоты в производстве ЭФК является экспериментально определяемой величиной и зависит не только от химического и минералогического состава сырья, но и особенностей аппаратного оформления и параметров конкретного технологического процесса. Поэтому в рамках выполненных расчетов определено общее количество фтора, которое выделяется на стадии кислотного разложения фосфатного сырья без учета его распределения между жидкой и газовой фазами.

Данные об основных количественных показателях производства ЭФК и изменении мощности производства при переходе на альтернативные виды фосфатного сырья, полученные из выполненных технологических расчетов, позволяют сделать следующие выводы:

- расчетное снижение мощности по продукционной кислоте составило от 8,66 до 27,21% (в зависимости от вида альтернативного сырья), при этом норма расхода фосфатного сырья возросла с 2,804 т/т (для Кировского апатита) до 3,070–3,852 т/т, что, в свою очередь, приводит к значительному снижению количества получаемой ЭФК до 20–30 тыс. т  $\text{P}_2\text{O}_5$  в расчете на одну типовую технологическую нитку;

- переход на альтернативные виды сырья приводит к существенному возрастанию количества пульпы, направляемой на стадию фильтрации (на 500–630 кг пульпы на тонну фосфатного сырья, или на 20–25 т/ч), и увеличению нагрузки на фильтры; кроме того, при выполнении расчетов не учитывалось существенное ухудшение реологических и химико-технологических свойств образующихся на стадии экстракции суспензий (вязкость, текучесть, фильтруемость), обусловленных повышенным содержанием соединений магния и кремнефторидов натрия, образованием геля кремниевой кислоты; поэтому практические показатели процесса фильтрации при переходе на альтернативные виды сырья будут существенно ниже;

– возрастание количества циркуляционной пульпы, направляемой в экстрактор, при переходе на альтернативные виды сырья достигает 5 т на 1 т фосфатного сырья (или до 200 т в час), что с учетом среднего удельного веса пульпы, равного  $1,5 \text{ т/м}^3$ , составляет  $133 \text{ м}^3$ ; таким образом, за счет увеличения количества циркуляционной пульпы полезный объем экстрактора снижается на 15%;

– существенное уменьшение в 1,5–2 раза количества выделяющихся в газовую фазу при разложении соединений фтора (с 21,07 до 9,72 кг на 1 т фосфатного сырья) приводит к снижению съема фтора и, как следствие, уменьшению количества получаемых в виде товарной продукции фторсолей; кроме того, недостаток фтора приводит к дебалансу соотношения  $\text{F} / \text{SiO}_2$  в экстракционной пульпе, возрастанию количества свободной (несвязанной) кремниевой кислоты и дополнительному ухудшению процесса фильтрации и упарки (в виде отложений на трубопроводах, газоходах и греющих поверхностях);

– снижение концентрации продукционной кислоты с 32 до 25–27%, а также возрастание массы испаряющейся воды приводит к возрастанию энергозатрат при последующей упарке и переработке продукционной кислоты в производстве комплексных удобрений на основе фосфатов аммония.

Присутствие в альтернативных видах фосфатного сырья карбонатов в составе карбонатапатитов, фторгидроксокарбонатапатитов, доломита, кальцита приводит к выделению на стадии разложения значительного количества углекислого газа (от 26 до 39 кг  $\text{CO}_2$  на 1 т фосфатного сырья, или до 1,04–1,56 т/ч), следствием чего является обильное пенообразование в экстракторе. В связи с наличием обильного пенообразования за счет выделения углекислого газа при использовании альтернативных видов фосфатного сырья, практический объем реакционной массы в экстракторе (пульпы) должен быть снижен на 25–40% либо необходима реконструкция цеха с монтажом нового экстрактора требуемого объема и фильтра с большей поверхностью фильтрации. Повышенное содержание органических примесей в отдельных видах альтернативного сырья (до 0,54% по сравнению с 0,044% в апатите) способствует дополнительному образованию обильной и устойчивой во времени пены. Однако конкретные численные показатели пенообразования для отдельных видов сырья могут быть определены только в результате экспериментальных исследований по известным методикам.

Таким образом, сравнительный расчет технологических показателей производства ЭФК при переходе на альтернативные виды фосфатного сырья на основе расчета данных гипсового числа (Г) и значений выхода фосфогипса (ФГ) на 1 т  $P_2O_5$  в продукционной фосфорной кислоте подтвердили снижение мощности по продукционной кислоте до 25% даже в случае наличия экстрактора необходимого объема (с учетом процесса пенообразования) и обеспечения необходимой площади (производительности) фильтрации.



## **2.5. Минеральные и органические добавки, структурообразователи и мелиоранты**

### **2.5.1. Углеродсодержащее сырье**

В составе комплексных удобрений для полноценного питания растений в почве необходимы не только минеральные вещества, содержащие в себе азот, фосфор и калий (например, NPK удобрения), но и органические вещества, содержащие гуминовые кислоты. Известно, что в присутствии гуминовых кислот улучшается усвоение фосфора растениями за счет образования более растворимых форм фосфатов. Поэтому добавление определенного количества органических веществ, содержащих гуминовые кислоты, является одним из перспективных путей повышения эффективности использования минеральных удобрений. Для организации промышленного производства гуминовых препаратов необходимы крупные запасы дешевого сырья постоянного качества. Таким сырьем могут быть рядовые бурые угли, значительные запасы которых сосредоточены на территории Республики Казахстан. Учеными ЮКГУ под руководством профессора Жантасова К. Т. на протяжении длительного времени проводились широкие исследования по использованию бурых углей в качестве углеродсодержащего сырья в производстве комплексных органоминеральных удобрений. Результаты выполненного цикла исследований представлены в настоящей монографии.

В Республике Беларусь, Российской Федерации и других странах СНГ также сосредоточены значительные запасы бурых углей, поэтому результаты, полученные казахскими учеными, несомненно

представляют интерес для производителей минеральных удобрений не только в Республике Казахстан, но и за ее пределами.

Характеристика угольных месторождений Республики Казахстан и их физико-химические характеристики приведены в табл. 2.8.

Таблица 2.8

**Физико-химические свойства углей  
различных месторождений Республики Казахстан [158]**

| Наименование угольных бассейнов и месторождений | Марка угля | Запасы, млн т | Рабочая влажность, % | Зольность сухая, % | Содержание серы, % | Теплота сгорания, МДж/кг/ккал/кг | Теплота сгорания рабочая |
|-------------------------------------------------|------------|---------------|----------------------|--------------------|--------------------|----------------------------------|--------------------------|
| Карагандинский бассейн: каменные бурые          | ЗБ         | 7 700<br>565  | 8–10<br>30           | 26–30<br>10–25     | 0,4–1,7            | 34/8114<br>27,5/6563             | 22,5/<br>5370<br>15/3580 |
| Экибастузский бассейн                           | СС         | 10 900        | 7                    | 9060               | 0,8                | 32/7637                          |                          |
| Сарыкольское месторождение                      | ЗБ         | 393           | 18,5                 | 14–24              | 0,5–0,8            | 29,72/<br>7093                   | 16,32/<br>3895           |
| Кольжатское месторождение                       | 2Б, ЗБ     | 3 000         | 26–31                | 10                 | 1,0                | 29,32/<br>6998                   | 19,67/<br>4694           |
| Нижне-Илийское месторождение                    | 1Б, 2Б     | 12 000        | 32–43                | 19–25              | 1,0–2,0            | 27,1/<br>6468                    | 12,55/<br>2955           |
| Ленгерское месторождение                        | ЗБ         | 161           | 27                   | 25                 | 2,8                | 29/6921                          | 16/3818                  |
| Майкубенский бассейн                            | ЗБ         | 1 881         | 18,5                 | 14–24              | 0,5–0,8            | 29,72/<br>7093                   | 16,32/<br>3895           |
| Ой-Карагай                                      | ЗБ         | 8,0           |                      | 13–18              |                    |                                  | 15,08/<br>3600           |
| Кияктинское месторождение                       | ЗБ         | 32,0          | 27,8                 | 11–18              | 0,8                | 28/6682                          | 14,78/<br>3527           |

Усредненный химический состав органической части бурых углей приведен в табл. 2.9.

Таблица 2.9

**Усредненный элементарный состав органической части бурых углей**

| Сорт угля      | Содержание элементов, % |         |          |         |         |
|----------------|-------------------------|---------|----------|---------|---------|
|                | углерод                 | водород | кислород | сера    | азот    |
| Антрацит       | 89,0–98,0               | 2,0–3,0 | до 1     | 0,1–2,3 | 0,1–1,3 |
| Каменный уголь | 74,0–92,0               | 3,7–5,9 | 2–16     | до 8,0  | 1,5     |
| Бурый уголь    | 68,0–77,0               | 4,0–6,3 | 16–28    | до 1,0  | до 1,0  |

Следует отметить, что общепринятыми являются представления о высокомолекулярной структуре угля, включающей ароматические, гидроароматические, гетероциклические и алифатические фрагменты, а также различные функциональные группы [159].

Углерод в ископаемых углях присутствует в состоянии гибридизации  $sp^2$  и  $sp^3$ . Это позволяет представить органическую массу угля, состоящую из конденсированных ароматических ядер, связанных посредством боковых алифатических группировок из атомов углерода, водорода, кислорода, серы, азота. Кислородсодержащие группы способствуют образованию связей между органической и неорганической составляющими угля.

Органическая масса угля представляется как совокупность пачек конденсированных ароматических ядер, которые связаны в пространственный полимер боковыми алифатическими группами. Возможной причиной образования пространственных слоев является ассоциация молекул посредством межмолекулярных водородных связей фенольных групп. Взаимодействие между слоями приводит к формированию пачек параллельных слоев. С ростом степени углефикации происходит замена в боковых радикалах моستيновых связей углерод – кислород на связи углерод – углерод. Недавно сформулирована концепция об угле как самоассоциированном мультимере с трехмерной структурой, в котором внутримолекулярные связи являются валентными, а макромолекулы соединены между собой с помощью электронодонорно-акцепторных взаимодействий (ЭДА). Вероятность образования ЭДА-взаимодействий возрастает с увеличением числа гетероатомов в органической массе углей. При углефикации протекают превращения, сопровождающиеся выделением кислорода и водорода из угля в виде CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O. Это приводит к укрупнению макромолекул и росту степени ароматичности.

Из функциональных групп в угле обычно преобладают кислородсодержащие группы, входящие в состав фенолов, спиртов, эфиров, карбоновых кислот и карбонильных соединений. Серосодержащими функциональными группами угля являются тиолы, сульфиды и гетероциклические соединения (преимущественно производные тиофена). Азотсодержащие группы находятся в угольном веществе в виде производных пиридина и пиррола.

Одна из представленных в литературе схем «молекулярной структуры» угля, выведенная на основании данных элементного

анализа углей и состава средней молекулярной единицы, приведена на рис. 2.4.

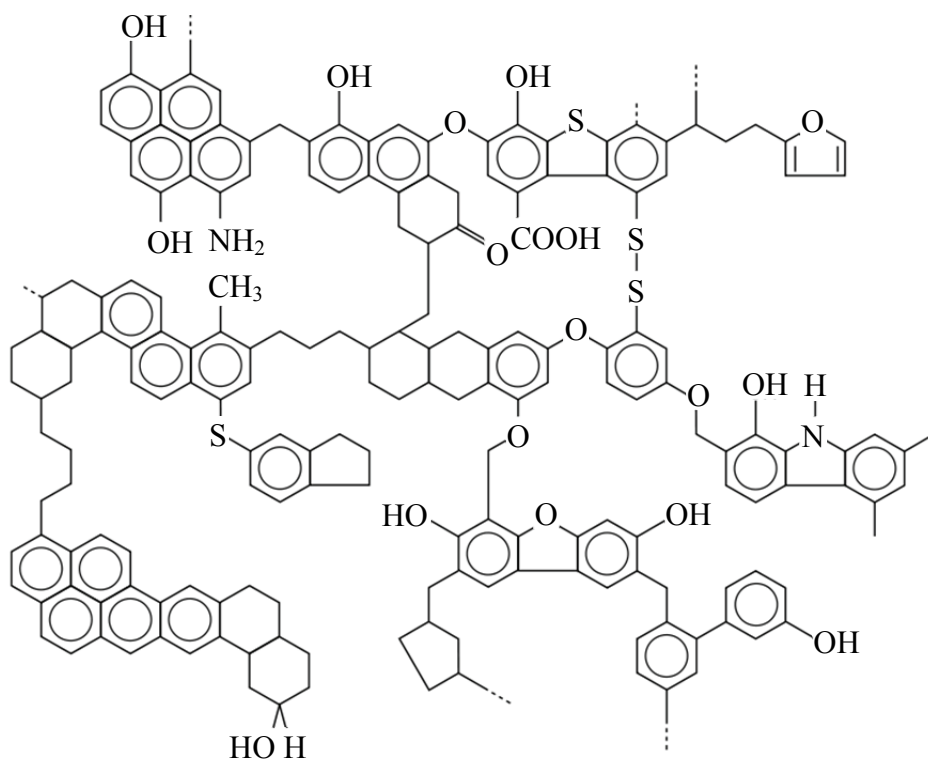


Рис. 2.4. Схема угольной структуры

Содержание углерода варьируется от 50 мас. % для малометаморфизированных углей и до 95 мас. % в антрацитах. Однако содержание водорода примерно постоянно для всех углей и составляет около 5 мас. %.

Наиболее важными (с точки зрения химической переработки угля) связями, которые должны быть разрушены в процессе деполимеризации угля до соединений с невысокой молекулярной массой, являются следующие:  $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$ ,  $\text{Ar}-(\text{CH}_2)_n-\text{Ar}$ ,  $\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$ ,  $\text{R}-\text{O}-\text{Ar}$ ,  $\text{R}-\text{O}-\text{R}$  и их аналоги.

Наряду с органической массой в угле присутствует минеральная часть, представленная такими элементами, как кремний, алюминий, кальций, железо и др.

На основании анализа современных данных и представлений о макро- и микроструктуре органической массы угля (ОМУ) можно сформулировать несколько общих закономерностей:

– во-первых, основная масса ОМУ представляет собой трехмерный полимер нерегулярного строения, жесткость каркаса



которого усиливается внутренними донорно-акцепторными взаимодействиями;

– во-вторых, наряду с жесткой полимерподобной частью в ОМУ присутствует и некоторое количество мономолекулярных или малополимеризованных веществ, ассоциированных с полимерным каркасом донорно-акцепторным взаимодействием или иммобилизованных в порах;

– в третьих, как неподвижная, так и подвижная фазы ОМУ построены из различных по степени ароматизированности и числу гетероатомов фрагментов, соединенных в трех измерениях «мостиками», которые представляют собой алифатические цепи, эфирные, тиоэфирные и, возможно, иминовые связи или их комбинации;

– в четвертых, функциональные группы в ОМУ также весьма разнообразны, представлены карбоксильными, сложноэфирными, карбонильными (хиноидными) и гидроксидными кислородсодержащими группами, алкильными (реже циклоалкильными) заместителями, группами – SH и, возможно, – NH<sub>2</sub>; функциональные группы в основном расположены при ароматических атомах углерода, хотя могут находиться и при насыщенных (гидроксиды спиртового характера);

– в пятых, по мере углефикации в ОМУ уменьшаются содержание кислорода и атомные отношения H : C и O : C в результате элиминирования CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, реакций дегидрирования, ароматизации и деалкилирования; следствием является прогрессирующая взаимная ориентация короткоигольчатых фрагментов, их ароматизация, сокращение длины «мостиков» до образования наиболее прочных структур. Кроме того, уменьшается доля подвижной фазы, исчезающей при переходе к антрацитам; соответственно, по мере углефикации снижается выход летучих веществ [160].

Известные в литературе методы извлечения гуминовых кислот из твердых топлив, включая бурые угли, можно подразделить на две группы. Одни основаны на образовании растворимых солей гуминовых кислот при помощи действия водных растворов щелочей или щелочных солей с последующим осаждением свободных гуминовых кислот подкислением щелочного раствора минеральной кислотой. Другие методы основаны на применении органических растворителей: водного диоксана, бромистого ацетила, фурфурола, водных растворов гексаметилентетрамина и мочевины [161].

Однако нет ни одного органического растворителя, который бы селективно извлекал гуминовые кислоты, не затрагивая в топливе другие органические вещества. Поэтому на практике получило распространение использование щелочных реагентов.

Перед выделением гуминовых кислот угли сначала измельчаются до размера частиц 2–3 мм, а затем подвергаются предварительной обработке. Для извлечения битумов выветрившиеся каменные и блестящие бурые угли экстрагируются бензолом. Для разложения кальциевых солей землистые бурые угли после экстракции бензолом обрабатываются на кипящей водяной бане десятикратным количеством 5%-ной соляной кислоты, а затем отмываются водой. Делается это для разложения нерастворимых гуматов, вследствие чего выход гуминовых кислот значительно повышается.

Извлечение гуминовых кислот проводят в десятикратном количестве 2%-ного водного раствора едкого натра по отношению к весу угля, то есть 10 : 1, время извлечения – 2 ч при температуре кипения смеси. При высоких содержаниях кислот в исходном сырье экономически целесообразно применять 2–3-кратное выщелачивание. При двухчасовом извлечении на водяной бане первая обработка щелочным раствором позволяет извлекать более 2/3, а при последующих обработках выделяются все уменьшающиеся количества гуминовых кислот [86, 87]. При промышленном применении углей в качестве сырьевых источников гуминовых кислот, в целях повышения экономической эффективности процесса, стадию предварительной обработки углей не производят и извлечение кислот делают только однократным.

После окончания варки в реактор заливают холодную воду с таким расчетом, чтобы первоначальный объем увеличился вдвое. Это способствует более быстрому осаждению твердых частиц неразложившегося угля. После 8–10-часового отстоя раствор гуматов натрия сливают. Осадок в реакторе целесообразно промыть водой и промывные воды использовать в качестве маточного раствора для процесса следующей варки.

Из щелочного раствора гуминовые кислоты осаждаются минеральными кислотами. Для этого целесообразно использовать серную или соляную кислоту. В реактор со щелочным раствором гуматов натрия подают 5%-ный раствор серной кислоты при постоянном перемешивании. Избыток в растворе серной кислоты после реакции нейтрализации составляет около 20 г/л. Гуминовые

кислоты в свободном состоянии выпадают в виде объемного осадка. Для облегчения дальнейшей стадии фильтрации очень важно получать крупные частицы осадка. Поэтому укрупнение частиц, при сравнительно небольшом избытке серной кислоты, производят путем нагревания раствора до температуры кипения, что почти в два раза сокращает время фильтрации гуминовых кислот. После 12-часового отстаивания осадка кислот верхнюю осветленную часть жидкости декантируют, а осадок в виде кашицы сливают на фильтр-пресс. Отфильтрованный осадок отправляют на стадию сушки, которая является очень трудоемкой из-за содержания в осадке около 95% влаги. Процесс сушки гуминовых кислот в полочной сушилке с принудительной циркуляцией горячего воздуха длится около 115–120 ч.

После стадий сушки и размола осадок гуминовых кислот необходимо освободить от сульфата натрия и веществ, адсорбировавшихся на нем из кислотного фильтрата: фульвокислот, сахаров, пектиновых веществ и др. Для этого осадок гуминовых кислот промывают горячей водой несколько раз. В процессе промывки необходимо следить за тем, чтобы реакция промывных вод была кислая, так как при pH, близкой к 7, гуминовые кислоты могут пептизироваться и уноситься с промывными водами. После промывки осадок направляют на стадию второй сушки, которая длится около 40 ч, после чего его транспортируют на стадию измельчения и просев на вибросите. Влажность готового продукта должна быть не более 10%.

Из вышеперечисленного следует, что эта технология достаточно многостадийная и имеет существенные недостатки, к которым можно отнести нагрев экстрагента до температуры кипения, длительность процесса экстракции, при низком выходе готового продукта, трудоемкость процесса разделения экстрагента от остаточного угля и технологическая сложность стадии сушки гуминовых кислот.

На интенсификацию процесса извлечения гуминовых кислот направлен ряд работ по механической активации угля в щелочной среде. Так, например, диспергирование подмосковного бурого угля в щелочной среде в диспергаторе конструкции Хотунцева – Пушкина позволило повысить выход гуминовых кислот с 22,3 до 47,2%, причем при нормальной температуре без кипячения [164–167]. Это дало возможность сократить время извлечения гуминовых кислот из угля в десятки раз.

Действие щелочи на предварительно диспергированный в водной среде уголь без механической активации оказалось неэффективным. Тонкое измельчение в дистиллированной воде с последующим добавлением щелочи до получения 1%-ного гидроксида натрия позволило получить выход гуминовых кислот всего 8,8 против 19,0% и 9,8 против 39,2%, в сравнении с процессом измельчения в щелочной среде. Выход гуминовых кислот при действии щелочи на уголь, измельченный в водной среде, такого же порядка, как и выход гуминовых кислот при извлечении при комнатной температуре 1%-ным раствором щелочи без диспергирования, хотя в первом случае поверхность контакта угля со щелочью гораздо больше. Это дает основание сделать предположение о том, что интенсивному выделению гуматов способствует наличие щелочи в момент обнажения свежей поверхности, то есть при совместном действии механического и химического факторов [167].

В работе [168] приведены результаты по диспергированию плотного бурого угля Ирша-Бородинского месторождения в среде щелочного реагента в вибромельнице. При этом установлено повышение выхода гуминовых кислот с 32,9 до 41,4%, а в ходе диспергации гуматов из землистого бурого угля Сергеевского месторождения выход продукции увеличился почти в два раза – с 63,7 до 85,6%.

Л. В. Гирина [169, 170] для предварительной подготовки угля перед извлечением из него гуминовых кислот применила струйную мельницу конструкции Днепропетровского горного института, универсальный дезинтегратор-активатор специального конструкторско-технологического бюро «Дезинтегратор» (г. Таллин), центробежную планетарную мельницу ЭИ 2·150 конструкции Института геологии и геофизики СО АН СССР, дифференциальную планетарную мельницу Института «Гидроцветмет» и лабораторную шаровую мельницу МЛ-40. При этом не было обнаружено прямой зависимости между общей удельной поверхностью измельченного угля и выходом гуминовых кислот. Предварительное измельчение угля в аппаратах ударного воздействия высокими энергиями (струйная мельница) не позволяет извлечь все гуминовые кислоты, содержащиеся в исходном угле, и увеличивает выход всего на несколько процентов в ходе исследования на универсальном дезинтеграторе-активаторе. Применение шаровой мельницы в качестве диспергирующего устройства, у которой процесс

измельчения основан на ударном действии невысокими энергиями в сочетании с процессом истирания, позволило повысить выход гуминовых кислот до 10%. Ударно-истирающее воздействие, осуществляемое в высокоэнергонапряженном аппарате, как, например, в центробежной планетарной мельнице, приводит к увеличению выхода гуминовых кислот на 10–17%, то есть около 90% сухой беззольной массы александрийского бурого угля может быть переведено в гуминовые кислоты.

Отмечается, что при сверхтонком измельчении угля одной из причин увеличения растворимости гуминовых кислот в щелочных реагентах является изменение пористой структуры угля и увеличение его удельной поверхности [171].

Установлено, что при механодеструкции угля происходит изменение его химической структуры, сопровождающееся разрывом химических связей [172]. Следует отметить, что при механических превращениях разрываются прежде всего связи C–O, C=O, O–H, C–C, C=C, C–H. Также наблюдается увеличение количества спиртовых, метиленовых, карбоксильных и уменьшение эфирных и метильных групп. Это свидетельствует об изменении в веществах углей – в основном структур неароматического характера. Выход гуминовых кислот из диспергированного угля увеличивается, но эти кислоты содержат уже больше ароматических структур с C–O-группами, меньше насыщенных структур и ароматических и алифатических эфиров, что, по-видимому, связано с окислительной механодеструкцией бурого угля.

В работах [173, 174] подробно изучены механизм и направленность механохимических превращений органического вещества углей (ОВУ), происходящих в процессах их активации при диспергировании в различных условиях. Авторами работы [175] показано, что при механоактивации происходит окислительная механодеструкция высокомолекулярных составляющих ОВУ с образованием свободных радикалов, взаимодействующих с кислородом воздуха. В работе [176] рассмотрены основные закономерности и условия проведения процессов окислительной механодеструкции бурых углей, способствующие повышению выхода гуминовых веществ (ГВ), с реализацией безреагентного способа их получения. Установлено, что предварительная механоактивация бурых углей в присутствии кислорода воздуха позволяет получать гуминовые вещества с повышенной биохимической активностью [177].

Таким образом, размол углей приводит не только к уменьшению размеров частичек угля и развитию удельной поверхности, но и к изменению его химической структуры. Механохимическое разложение углей в воздушной и водяной средах идет в основном по пути окислительно-гидролитической деструкции, поэтому механохимическое воздействие может стать одним из перспективных методов окисления угля [178, 179], в том числе и бурого.

Лучшим сырьем для производства гуминовых препаратов является выветрелый в пласте уголь. Этот уголь содержит большое количество гуминовых кислот, причем уже первая щелочная обработка переводит в раствор до 90% гуминовых кислот от их общего содержания в угле. Процесс экстракции углей можно проводить, не прибегая к кипячению реакционной смеси, а выбор щелочных реагентов для экстракции достаточно широк. Это свидетельствует о том, что технология получения гуматов из выветрелых углей может быть относительно простой. Поэтому в большинстве способов получения гуматов в качестве сырья предлагается использовать выветрелые в пласте угли. Однако, несмотря на высокое качество выветрелых углей как источника гуминовых препаратов и значительные запасы, промышленное использование их вызывает некоторые затруднения. Основными причинами этого являются рассредоточенность участков залегания и трудности отдельной добычи, а также непостоянство их качества [180]. Содержание гуминовых кислот в углях сильно зависит от степени окисленности и колеблется в широких пределах [181].

Основной целью технологических процессов получения гуминовых препаратов из рядовых бурых углей является достижение максимального выхода гуминовых кислот. Этого можно достигнуть искусственным окислением исходного сырья [182].

Независимо от природы угля и окислителя процесс окисления условно может быть разделен на три стадии [183]:

1) поверхностное окисление, кажущаяся энергия активации которого оценивается в 5 ккал/моль. При этом происходит присоединение кислорода и образование активных кислых групп, предшествующих образованию гуминовых кислот. Кажущаяся энергия активации образования кислых групп, по данным Н. К. Лариной, составляет 16 ккал/моль. При поверхностном окислении образуется небольшое количество окиси углерода и воды, увеличивается смачиваемость, уменьшается способность к коксованию и понижается теплотворность углей;



2) окисление, приводящее к образованию так называемых регенерированных гуминовых кислот, растворимых в щелочи, а также дополнительных количеств углекислоты, воды и некоторого количества кислых, водорастворимых продуктов. Кажущаяся энергия активации процесса образования гуминовых кислот определена Н. К. Лариной и составляет 11,2 ккал/моль;

3) окисление, ведущее к образованию водорастворимых продуктов, а также воды и углекислоты. В жестких условиях окисления образуются только вода и углекислота.

Наибольший интерес из этих стадий представляет вторая стадия окисления. Поэтому обычно окисление проводят до образования низкомолекулярных, щелоче- и водорастворимых продуктов и их выход, как правило, не превышает 50%, а остальное составляют вода и углекислый газ.

На стадии окисления углей применяют такие энергетические и материальные ресурсы, как воздух, кислород, озон, перекись водорода, серная кислота, олеум, серный ангидрид, кислота Каро, смесь азотной и серной кислоты, азотная кислота, оксиды азота, хроматы, перманганаты, галогены, двуокись хлора, гипохлориты и гипобромиты.

Для практических целей наибольший интерес представляет окисление кислородом воздуха в щелочной среде [184–189] и окисление азотной кислотой [190–194].

Во всех приведенных работах окисление угля кислородом воздуха в щелочной среде проводят во вращающемся стальном автоклаве емкостью 250 мл при следующих оптимальных параметрах: углерод угля – 6 г, едкий натрий – 24 г, вода – 126 г; отношение кислорода к углероду  $O : C = 1,90$ ; начальное давление кислорода около – 70 атм, температура опыта – 260–270°; время выдержки при этой температуре – 60 мин. При этом выход водорастворимых поликарбоновых кислот составил 53,5% на горючую массу исходного угля [187].

При исследовании продуктов окисления хромато-масс-спектрометрическим методом авторы [195] показывают, что в составе полученных водорастворимых поликарбоновых кислот помимо бензол-карбоновых кислот идентифицированы моно- и полициклические кислоты смешанной алкилароматической и гетероциклической природы, а также кислоты, имеющие окси- и карбонилсодержащие функциональные группы. Всего же идентифицировано 46 индивидуальных соединений, из которых 21 впервые [196].

С целью получения гуминовых удобрений в твердом состоянии в работе [196] обработку углей проводят 12 н. азотной кислотой (моногидратом) в соотношении 1 : 0,40 на холоде, в фарфоровой чашке или стакане. Окисление протекает весьма энергично с большим выделением окислов азота и повышением температуры реакционной смеси до 70–90°C. Выход гуминовых кислот составляет 65–70%. Продукты окисления представляют собой порошки даже после их нейтрализации газообразным или 25%-ным водным раствором аммиака. Они являются аморфными веществами, хорошо растворимыми в этиленгликоле, диметилформамиде, в некоторых органических основаниях и в водном растворе щелочи.

Основное затруднение заключается не столько в организации процесса окисления, сколько в разработке методов разделения смеси кислот до индивидуальных соединений или до концентратов с преобладанием той или иной группы бензолполикарбоновых кислот. Следует заметить, что в некоторой степени эту задачу можно облегчить подбором режима окисления.

Как указывается в работе [180], повышение выхода гуминовых кислот из рядового бурого угля можно достичь путем его обработки в следующей последовательности: предварительная щелочная экстракция гуминовых кислот, окисление остаточного угля и повторная экстракция из него вновь образовавшихся гуминовых кислот. Предварительное извлечение части гуминовых кислот из угля перед окислением резко увеличивает реакционную способность остаточного угля по отношению к кислороду, что может быть объяснено увеличением внутренней удельной поверхности угля в процессе предварительной экстракции, а также наличием щелочи, остающейся на поверхности и в порах угольных частиц, которые играют роль активатора окислительного процесса. С учетом гуминовых кислот, извлеченных в ходе предварительной экстракции, общий выход целевого продукта составляет 70–75% на горючую массу исходного угля.

Важным является также то, что до 28% гуминовых кислот можно извлекать из окисленного остаточного угля путем однократной экстракции 1%-ным раствором едкого натрия в течение 60 мин. Кроме того, в результате окисления остаточного угля образуются гуминовые кислоты, которые хорошо растворяются в аммиаке.

О роли щелочи в процессе окисления рядового бурого угля приводится следующий факт, установленный авторами в работе [197]:

если частицы угля размером 0–3 мм окислять кислородом воздуха в режиме кипящего слоя при температуре 100–200°C в течение 1–6 ч, то увеличение выхода гуминовых кислот не происходит. Однако при проведении процесса окисления бурого угля, предварительно смоченного раствором едкого натра в тех же условиях, выход гуминовых кислот увеличивается с 35,4 до 75,7% на горючую массу угля.

В работе [198] изучен процесс двухстадийного окисления угля воздухом. Для этого на первой стадии уголь окисляют воздухом в псевдооживленном слое при следующих условиях: тонина помола угля – 0,25 мм; загрузка угля – 122 г в пересчете на горючую массу; весовой расход воздуха – 190 кг/м<sup>2</sup>·ч; удельный расход воздуха – 3,4 л/г горючей массы угля в час; продолжительность опыта – 2–10 ч при температуре 150–300°C.

На второй стадии окисление проводят в водном растворе углекислого натра с применением проточного по воздуху автоклава, снабженного мешалкой при нижеприведенных параметрах: величина загрузки угля – 90 г в пересчете на горючую массу; удельный расход воздуха – 6,6 л/г горючей массы угля в час при соотношении уголь : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : вода, равном 1 : 3 : 16,8; продолжительность опыта – 2 часа; давление – 100 атм; температура – от 240–280°C.

Данные результатов, полученных в ходе экспериментов, показали, что при окислении неветрившегося угля целесообразно двухстадийное окисление, а с применением ветрившегося – одностадийное.

Следует отметить тот факт, что при предварительном окислении неветрившегося угля происходит повышение скорости в последующем процессе жидкофазного окисления и увеличение выхода поликарбоновых кислот.

### 2.5.2. Гуминовые кислоты

Гуминовые кислоты – органические вещества, извлекаемые из природных продуктов (торф, бурый уголь, каменный уголь и др.) водными растворами щелочей, окрашивающимися при этом в темный цвет [199]. При нейтрализации щелочных растворов гуминовые кислоты выпадают в виде аморфных осадков. В природе гуминовые кислоты образуются из растительных остатков или в результате окисления ископаемых углей и других продуктов

органического происхождения. На торфяной стадии образования углей отмершие растительные остатки, попадая в почву или болото, служат питательной средой, на которой развиваются различные микроорганизмы; продуктом их жизнедеятельности и являются гуминовые кислоты. Другой путь образования гуминовых кислот в природе – окислительные процессы, протекающие при воздействии атмосферного или растворенного в воде кислорода на угли или другие вещества органического происхождения (в случае углей их называют регенерированными гуминовыми кислотами). Торфяные и буроугольные гуминовые кислоты отличаются от гуминовых кислот, образовавшихся в процессе окисления углей, отношением углерода к водороду (для первых оно меньше 15, а для вторых больше) [199].

Содержание и состав гуминовых кислот в торфах и бурых углях колеблются в широких пределах и зависят от вида растений, на базе которых образовался торф, а также от степени его разложения (табл. 2.10).

Таблица 2.10

**Содержание и состав гуминовых кислот (г. к.) торфа и угля**

| Топливо                  | Содержание г. к., % | C, %  | H, %    | N, %    | COOH, %  | OH, %    |
|--------------------------|---------------------|-------|---------|---------|----------|----------|
| Торф степной (разл. 10%) | 10–50               | 54–60 | 4–6     | 1,5–3,5 | 8,0–12,5 | 7,0–10,5 |
| Бурые угли               | 35–70               | 62–69 | 4,5–5,5 | 0,5–1,5 | 7,5–18,0 | 6,5–9,5  |
| Лигниты                  | 17–70               | 62–67 | 4,9–6,0 | –       | 7–9      | 7–9      |

При извлечении гуминовых кислот из торфов и бурых углей в щелочи обычно растворяется органического вещества больше, чем осаждается при нейтрализации. Не осаждающиеся из раствора органические вещества называют фульвокислотами. Из осаждающихся гуминовых кислот спиртом извлекаются гиметомелановые кислоты, остаток после экстракции спиртом представляет собой гумусовые кислоты.

Несмотря на то, что открытие гуминовых кислот Ахардом относится к 1778 г., первое определение их было сделано в 1919 г. Оденом, который основными признаками считал темно-коричневую окраску, аморфное состояние и кислотную природу, поскольку в то время невозможно было дать более полное определение, основанное на химическом строении. На современном уровне познания строения

гуминовых кислот можно дать следующее определение. Гуминовые кислоты – это группа аморфных кислот гумитов, имеющих общий тип строения, но определенные различия в зависимости от стадии углеобразования, петрографического состава и степени окисленности [200]. По химическому строению это высокомолекулярные, в основном ароматические, на ранних стадиях метоксилсодержащие, оксиксокарбоновые кислоты, имеющие стабильные свободные радикалы. Строение гуминовых кислот окончательно не выяснено. Предполагается, что конденсированные ароматические системы, включающие алициклические и гетероциклические кольца и несущие боковые цепи и функциональные группы при ядре и боковых цепях, соединены между собой кислородными и метиленовыми мостиками, ацетальными и другими связями, представляющими собой ослабленные участки макромолекул гуминовых кислот [201].

Гуминовые кислоты являются полидисперсными системами и для разделения их на фракции с помощью растворителей широко применяется не только этиловый спирт, использование которого связано с частичной этерификацией гуминовых кислот, но и ацетон, фурфурол, фенол, тетрагидрофуран и др. Растворимые в этих растворителях фракции часто называют гиматомелановыми кислотами. Однако в настоящее время нецелесообразно применять этот устарелый термин, введенный около столетия назад для растворимой в спирте фракции гуминовых кислот торфа. Вместо этого целесообразно употреблять «растворимая в данном растворе фракция гуминовых кислот» и соответственно «нерастворимая фракция гуминовых кислот» [200, 201].

Фульвокислоты представляют собой светлоокрашенные специфические аморфные кислоты, дающие растворы золотисто-желтого цвета в воде и водных растворах кислот. Из выветрившихся бурых углей они выделяются не только из кислых фильтратов после удаления гуминовых кислот, но и непосредственно водными растворами минеральных кислот, а при сильном выветривании могут соосаждаться вместе с гуминовыми кислотами. Растворимые в воде и растворах минеральных кислот, а также остающиеся при осаждении из щелочных растворов гуминовых кислот аморфные фульвокислоты имеют более высокие атомные отношения  $H : C$ , чем соответствующие гуминовые кислоты. Фульвокислоты при помощи этилового эфира могут быть разделены на две

фракции [202]. В работе [203] приводятся данные о разделении кислот на растворимые в спирте (гиматомелановые) и нерастворимые (гумусовые). Механизм выделения гуминовых и гиматомелановых кислот еще не вполне ясен. Есть основания полагать, что эти процессы несколько сложнее, чем разделение механической смеси кислот. Гиматомелановые кислоты находятся главным образом в той фракции гуминовых кислот, которая выделяется из окисленных углей водной щелочью без предварительной обработки их соляной кислотой. На примере образования гиматомелановых кислот подтверждено представление о последовательно-параллельном ходе реакции окисления углей в процессе выветривания.

В гуминовых кислотах бурых и окисленных углей содержится, мг-экв/г: карбоксильных групп – 1,8–5,5, фенольных гидроксильных О (в единичных случаях) – 6, карбонильных групп 2–4, в том числе хиноидных 0,6–4,0. Они содержат парамагнитные центры в концентрациях от 0,5 до  $39 \cdot 10^{17}$  е/г. Гуминовые кислоты различаются по глубине и тону окраски, устойчивости к действию электролитов, оптическая плотность их щелочных растворов колеблется от 0,5 до 3,0, порог агрегации – от 1 до 20 мг-экв  $\text{BaCl}_2$  на 1 л [204, 205].

Гуминовые кислоты относятся к высокомолекулярным соединениям; они легко образуют коллоидные растворы, набухают и пептизируются в воде, щелочных растворах, в некоторых органических веществах, например в диоксане и пиридине. Щелочные (0,025 н.) растворы гуминовых кислот при прохождении через катиониты освобождаются от катионов. Гуминовые кислоты при взаимодействии с углекислыми солями вытесняют углекислоту, образуя соответствующие соли гуминовых кислот. Гуматы щелочных металлов растворимы в воде, щелочно-земельных – нерастворимы. Растворы гуминовых кислот обладают свойством обменивать ионы металлов.

Гуминовые кислоты склонны к окислительно-гидролитическим и таутомерным превращениям, обладают высоким окислительно-восстановительным потенциалом и образуют комплексы с металлами переменной валентности [206–211]. Важнейшим свойством гуминовых кислот, которое открывает возможность мобилизации неусвояемых форм фосфора, является их кислотность. Кислотные свойства этих природных соединений обусловлены наличием в структуре карбоксильных и фенольных групп. Содержание кислых групп в гуминовых кислотах варьируется в зависимости



от источника, из которого они выделены. Так, например, согласно данным академика Лиштвана И. И. и его сотрудников [209], суммарное содержание кислых групп в гуминовых кислотах торфа составляет 6,8 мг-экв/г, в том числе карбоксильных групп – 3,2 мг-экв/г, фенольных гидроксидов – 3,6 мг-экв/г. Гуминовые кислоты, выделенные из выветрившегося бурого угля, содержат 6,6 мг-экв/г кислых групп, из них на долю карбоксильных групп приходится 4,8 мг-экв/г [212]. По данным Л. Н. Александровой [213], содержание кислых групп в почвенных гуминовых кислотах колеблется от 6,3 до 9,8 мг-экв/г, карбоксильных групп – от 4,0 до 5,0 мг-экв/г. Согласно Д. С. Орлову [214], диапазон содержания карбоксильных групп в различных препаратах гуминовых кислот может изменяться в интервале 1,5–5,7 мг-экв/г, а фенольных гидроксидов – 2,1–5,7 мг-экв/г.

Роль гуминовых кислот в сельском хозяйстве чрезвычайно велика. Точнее, не самих кислот, так как они нерастворимы в воде и не присутствуют в физиологически активных формах, а их натриевых, калиевых и аммонийных соединений, являющихся высокоэффективными стимуляторами роста растений [215–224]. Эффективны низкие концентрации гуматов в растворе 0,0001–0,0500%, а более высокие подавляют жизнедеятельность растения. Оптимальные концентрации зависят от состава гуминовых кислот и почвенно-климатических условий. При этом происходит не только увеличение урожайности, но и ускорение сроков созревания и улучшение качества продукции [204].

Биологическая активность гуминовых кислот определяется способностью образовывать со щелочами растворимые гуматы, то есть содержанием карбоксильных групп и фенольных гидроксидов; способностью участвовать в окислительно-восстановительных реакциях в растительной клетке, то есть содержанием хиноидных групп и фенольных гидроксидов; содержанием свободных радикалов и другими факторами.

Физиологически активные вещества гумуса почвы и удобрений влияют на общий ход обмена веществ в растении, усиливая поглощение кислорода, активируя ферменты (прежде всего дыхательного цикла), усиливая образование хлорофилла, изменяя формы соединений фосфора, увеличивая содержание моно- и дисахаридов, а также белка в урожае [225–228]. Благодаря гумусовым веществам в почве поддерживается разнообразная микробная

популяция. Применение углегуминовых удобрений значительно повышает биохимическую активность агрономически ценных группировок микроорганизмов. Наиболее активно действующими на процессы мобилизации веществ корневого питания растений являются твердые углегуминовые удобрения дозой 1–2 т/га. Применение гумофоса значительно усиливает развитие микрофлоры почвы, которая в результате своей жизнедеятельности обогащает почву как элементами питания, так и биотическими веществами, оказывающими стимулирующее влияние на развитие растений [229, 230]. Благодаря повышению активности нитратредуктазы гуминовые вещества способствуют снижению содержания в растениях нитратов [231].

Агрономическая роль гуминовых веществ проявляется в улучшении почвенной структуры, аэрации, водоудерживающей и водопропускной способности. На легких почвах это явление наблюдается в процессах агрегатирования, на тяжелых – в препятствии к образованию корок, трещин. Но наиболее важным является повышение степени доступности фосфора за счет хелатирования, что предотвращает фиксацию его железом, алюминием, а в карбонатных почвах и ретроградацию [231, 232]. Растения лучше используют фосфор суперфосфата, смешанного предварительно с навозом, по сравнению с отдельным внесением на одну и ту же почву обоих удобрений. Благодаря хелатирующим свойствам органического вещества при этом идут реакции образования фосфатов в доступных для растений формах. Комбинирование фосфора с гуминовыми молекулами промышленным способом позволяет получать новые формы удобрений с повышенным использованием фосфора. Использование гуматов в комплексе с NPK удобрениями дает возможность не только повысить коэффициент их полезного действия. Попутно решаются вопросы улучшения качества растениеводческой продукции – сбалансированность аминокислотного состава, лучшие органолептические и технологические характеристики. Все это позволяет, с одной стороны, снизить затраты на производство продукции, с другой – повысить ее стоимость за счет улучшения качества.

Стимулирующий эффект гуминовых веществ проявляется особенно заметно при неблагоприятных внешних условиях (повышение температуры, высокие дозы азота, необеспеченность фосфором, недостаток кислорода в среде корневого питания и др.) [233]. Особенно заметно влияние гуминовых веществ при прорастании

семян и в ранние стадии развития растений. Это дает основание рекомендовать обработку семян растворами гуматов или покрытие их оболочкой, например, гумата калия.

С учетом более сильного влияния гуматов на рост корней в сравнении с надземными частями растений предложены группы растений по отзывчивости на гуматные удобрения:

- растения, богатые углеводами (картофель, свекла, томат, морковь) – прибавка урожая может достигать 50%;
- зерновые (ячмень, кукуруза, овес, рис и пшеница) – реагируют хорошо;
- растения с повышенным содержанием белков (бобы, горох) – реагируют меньше;
- растения, накапливающие масла, – реагируют слабо или отрицательно [231].

Отмечена корреляция между эффективностью гуминовых веществ и почвенной текстурой, содержанием в почве органических веществ, в особенности, когда уровень последних ниже 1%. На почвах с содержанием более 2% органического вещества отзывчивость на гуминовые вещества в полевых экспериментах не обнаруживается [231].

Таким образом, применение гуминовых веществ в сельском хозяйстве позволит снизить потребность в удобрении почв азотом, повысить коэффициент использования фосфорных удобрений и уменьшить загрязнение пищевых продуктов и окружающей среды.

### 2.5.3. Вермикулит

Вермикулит представляет собой природный минерал из группы гидрослюд, образуется в результате гидратации и других вторичных изменений магнезиально-железистых слюд (биотита, флогопита), желтовато-палевого цвета, с характерным для слюды блестящим отсветом.

В основном практическое значение имеют вермикулиты, образовавшиеся из магнезийжелезистых слюд – биотита и флогопита. Химический состав отвечает приблизительной формуле  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_3 [(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Однако вермикулит редко точно соответствует общей формуле и обычно содержит различные примеси [234]. Типичный химический состав вермикулита следующий, %.

$\text{SiO}_2$  – 38,0–49,0  $\text{TiO}_2$  – 1,5;  
 $\text{MgO}$  – 20,0–23,5  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 0–0,5;  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 12,0–17,5  $\text{MnO}$  – 0,1–0,3;  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 5,4–9,3  $\text{Cl}$  – 0–0,5;  
 $\text{FeO}$  – 0–1,2  $\text{CO}_2$  – 0–0,6;  
 $\text{K}_2\text{O}$  – 5,2–7,9  $\text{S}$  – 0–0,2;  
 $\text{Na}_2\text{O}$  – 0–0,8  $\text{H}_2\text{O}$  – 5,2–11,5;  
 $\text{CaO}$  – 0,7–1,5.

Можно выделить три промышленных сорта вермикулитовых руд:

- вермикулитовые руды, содержащие золотисто-коричневую разновидность минерала и характеризующие предельной степенью гидратации исходной слюды;

- гидрологипитовые руды, содержащие темно-зеленые и бурозеленые разновидности гидрослюды – продукты промежуточных стадий гидратации флогопита;

- сунгулит – вермикулитовые руды, содержащие змеевикоподобный минерал сунгулит в тесном срастании с вермикулитом, представленные сравнительно небольшими запасами.

Физико-химические свойства вермикулита:

- удельный вес – 70–80  $\text{кг/м}^3$  (в зависимости от размера частиц);
- водопоглощающая емкость – 400–530%;
- рН 6,8–7,0 (нейтральный слабощелочной).

Вермикулит – прекрасное сырье, как с химической, так и с физической точки зрения. С химической – это наличие весьма полезных элементов, с физической – это отличный и легкий рыхлитель, структурообразователь и влагоудержатель. Кроме того, что он сам обладает полезными элементами для питания растений, вермикулит способен удерживать питательные вещества, вносимые в смеси с минеральными удобрениями.

Вермикулит за рубежом называют минералом урожайности, а японцы – лечебным минералом.

Потребительская ценность вермикулита обусловлена его способностью при нагреве вспучиваться и превращаться в легкий пористый материал с объемной массой от 0,06 до 0,15  $\text{кг/м}^3$ . Вспучивание вермикулита в процессе нагревания обусловлено выделением паров воды, давление которых направлено перпендикулярно плоскости спайности. В результате, вследствие силового воздействия паров воды слюдяные пластинки раздвигаются, образуя

развитую пористую структуру, при этом объем частиц вермикулита может увеличиться в 15–20 раз. Удельная поверхность вспученного вермикулита может достигать  $800 \text{ м}^2/\text{г}$ . Уникальность вспученного вермикулита обусловлена легкостью процессов адсорбции и высокой влагоемкостью. При этом использование вспученного вермикулита позволяет почве легко аэрироваться и одновременно обеспечивает хороший запас влаги. Специфические сорбционные свойства вспученного вермикулита обусловлены высокой селективностью и способностью к необменному поглощению (фиксации) в межпакетных пустотах крупных слабогидратированных катионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , которые вытесняют из межпакетных пустот  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и другие катионы, имеющие более высокую энергию гидратации, это приводит к сжатию кристаллической решетки по оси [235]. Наличие в вермикулите значительных количеств полезных минералов, таких как калий и магний, которые легко усваиваются корнями растений, повышает агрохимическую привлекательность вермикулита.

Технология производства вспученного вермикулита включает в себя добычу и обогащение сырья, его дробление, обжиг и рассев на фракции. В соответствии со стандартом вспученный вермикулит делят на три фракции: крупную (5–10 мм), среднюю (0,6–5,0 мм) и мелкую (<0,6 мм). По объемной массе вспученный вермикулит разделяют на три марки: 100, 150 и 200.

Вспученный вермикулит обладает рядом ценных свойств, среди них к наиболее важным следует отнести следующие:

- низкая плотность –  $60\text{--}200 \text{ кг/м}^3$ ;
- низкий коэффициент теплопроводности –  $0,048\text{--}0,060 \text{ Вт/м}\cdot\text{град}(\text{°C})$ ;
- высокая огнестойкость, температура плавления  $\sim 1250\text{°C}$ ;
- низкий коэффициент температурного расширения –  $0,000014$ ;
- нетоксичность;
- долговечность, не подвержен гниению;
- температура применения от  $-260$  до  $+1200\text{°C}$ .

Разновидностью вспученного вермикулита является агровермикулит с фракцией зерен 1–10 мм. Агровермикулит может использоваться в следующих целях [236]:

- как удобрение почвы: агровермикулит сам по себе может являться источником полезных для растений элементов (калия, магния, кальция, железа, марганца), а также обладает уникальным

свойством впитывать в себя удобрения и затем постепенно отдавать их в почву;

– для улучшения водно-физических свойств почвы: пористая структура агровермикулита способствует быстрому впитыванию значительных объемов воды, в 4–5 раз превышающих его собственную массу. Агровермикулит отдает влагу постепенно, тем самым предохраняя почву от высыхания, поддерживая постоянный уровень увлажненности и сокращая количество поливов в несколько раз;

– для обогащения почвы кислородом: зерна агровермикулита содержат в своей пористой структуре значительный объем воздуха, который может увеличить в 2–3 раза содержание кислорода в почве.

– для обеспечения оптимального температурного режима: благодаря высоким теплоизоляционным свойствам агровермикулит защищает корни растений от чрезмерного перегрева и переохлаждения, тем самым сглаживая суточные колебания температуры в почве.

– для защиты растений от грибковых заболеваний: в составе удобрительных смесей агровермикулит используют для защиты корневой системы растений от грибковых заболеваний, таких как корневая гниль.

Вспученный вермикулит, благодаря своим уникальным свойствам, используется в гидропонике и является идеальной средой при выращивании сельскохозяйственных культур на питательных растворах (вермикулитопоника). Кроме того, вермикулит применяется также для улучшения свойств как легких песчанистых, так и тяжелых (глина и суглинки) открытых грунтов [237–239].

Вермикулит считается высокоэффективным биостимулятором роста растений благодаря содержанию таких микроэлементов, как калий, магний, кремний, алюминий, железо [240].

Помимо перечисленных выше преимуществ, применение вермикулита позволяет также:

- стимулировать рост корневой системы и растения в целом;
- уменьшить кислотность и процесс засоления несменных грунтов на 8–14%;
- увеличить агрохимическую эффективность действия минеральных удобрений и снизить потери питательных элементов;
- снизить нитратное загрязнение;



- блокировать радионуклиды и тяжелые металлы;
- увеличить сохранность овощей и фруктов на 10–16%;
- увеличить урожайность на 12–17%.

Вермикулит может быть использован в животноводстве в качестве ингредиента корма. Добавление в корм минерального сорбента в количестве 3% способствует его коррекции. Изменение его физико-химических параметров выражается в повышении степени густоты корма, обогащении рациона макро- и микроэлементами, стабилизации некоторых аминокислот и снижении некоторых бродильных процессов.

Вермикулит используют для мульчирования приствольных кругов плодовых деревьев, при этом расход составляет 8–10 л/м<sup>2</sup>, под кусты – 5–6 л/м<sup>2</sup>. Вспученный вермикулит используют в тепличных хозяйствах при выращивании различных растений (гидропоника).

На территории Южно-Казахстанской области выявлены и детально разведаны три крупных месторождения вермикулита: Куландинское, Жиландинское и Ирису.

Куландинское месторождение представляет собой платообразную площадь в верхней части гор Куланди, слабо (под углом 5–10°) наклоненную на восток. Рудный участок широтно вытянут на 550–600 м при ширине до 400 м. Руда представляет собой рыхлую массу, состоящую из полевых шпатов, амфиболов и слюд, которая прикрыта чехлом современных отложений мощностью до 3–5.

Усредненный химический состав Куландинского вермикулита представлен в табл. 2.11.

Таблица 2.11

**Усредненный химический состав  
вермикулита Куландинского месторождения**

| Содержание, мас. % |                  |                                |     |                                |                  |     |      |                  |
|--------------------|------------------|--------------------------------|-----|--------------------------------|------------------|-----|------|------------------|
| Na <sub>2</sub> O  | K <sub>2</sub> O | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO | MgO  | H <sub>2</sub> O |
| 6,5                | 6,5              | 6,0                            | 2,0 | 13,5                           | 38               | 3,0 | 19,5 | 5,0              |

Жиландинское месторождение расположено в 10 км севернее села Ванновка (Турара Рыскулова), в 12–15 км к западу от месторождения Кулантау на поливных сельхозугодьях.

Месторождения Ирису находится в Тюлькубасском районе в 70 км к востоку от города Шымкент и в 90 км к юго-западу от города Тараз. Месторождение относится к IV зоне медно-магнетитового месторождения Ирису на высоте 1765–1795 м над уровнем

моря. Ирисуйское рудное поле слагают среднепалеозойские карбонатные породы, прорванные интрузией щелочных габброидов.

Кроме вышеуказанных месторождений вермикулита в Южно-Казахстанской области есть более мелкие месторождения, не имеющие практического значения в связи с тем, что запасы их не превышают 100 тыс. т (Даубаба, Бессазский массив) и др.

#### 2.5.4. Глауконит

Одним из перспективных видов нетрадиционного природного сырья, имеющегося на территории многих стран СНГ, включая Беларусь, в значительных количествах и представляющего потенциальный интерес для использования в качестве сырьевого компонента минеральных удобрений, является глауконит. Глауконит относится к группе минералов гидрослюд подкласса сложных силикатов. Встречается в песках, песчаниках, глинах, известняках, мергелях.

Минерал имеет брутто-формулу:  $(K, Na, Ca)(Fe^{+3}, Mg, Fe^{+2}, Al)_2[(Al, Si)Si_3O_{10}](OH)_2H_2O$ . Химический состав переменный. В частности, содержание калия варьируется от 4,4 до 9,4% (в пересчете на  $K_2O$ ). Помимо вышеуказанных элементов, глауконит содержит в своем составе более 20 микроэлементов, находящихся в легкоизвлекаемой форме [241, 242].

Возможность применения глауконита в качестве ценного минерального удобрения как прямого, так и косвенного действия известна еще с 30–40 годов прошлого столетия. Однако в те годы он не был востребован сельским хозяйством из-за начавшегося широкого применения более богатого калием хлористого калия. Сегодня во многих регионах России (Республика Адыгея, Саратовская область, Кубань, Урал), в Беларуси, Украине, Узбекистане интерес к использованию глауконита в качестве экологически чистого, бесхлорного высокоэффективного минерального удобрения вновь возрос. Неслучайно состоявшаяся в 2003 г. на Урале научно-практическая конференция имела громкое название: «Глауконит – будущее сельского хозяйства» [243].

Глауконит в сельском хозяйстве можно использовать в качестве [244–247]:

– *натурального минерального сорбента для проведения рекультивационных, мелиоративных и противорадиационных мероприятий*. Так, в рамках Государственной программы

радиационной реабилитации Уральского региона от последствий деятельности ПО «Маяк» установлено, что на участках многолетних трав, где глауконит использовался в качестве сорбента, переход стронция-90 в вегетативную часть был в 1,5 раза ниже, чем на контрольных делянках. Глаукониты являются активными поглотителями фосфорорганических, фторорганических и серосодержащих пестицидов, резко уменьшающими их содержание как в почве, так и в водной среде [245]. Специалистами Егорьевского завода фосфорных удобрений (Подмосковье) уже с 1974 г. проводились работы по рекультивации спланированных отвалов на месторождениях фосфоритов. К 1986 г. с применением глауконита рекультивировано 266,3 га земель;

– **кормовой добавки для выращивания молодняка птицы, среднего и крупного рогатого скота и питания взрослых животных, позволяющей нарастить полезную массу и защитить от болезней.** Более корректно в данном случае говорить не о непосредственном использовании глауконита для кормления животных, а о его применении для интенсификации процесса выращивания зеленой массы. Так, специалистами Донского зонального НИИ земледелия предложено применение глауконита с добавлением азотных и фосфорных удобрений в составе питательной среды для выращивания хлореллы, используемой для питания животных. При добавке глауконита в питательный раствор биомасса водорослей хлореллы увеличивается в 7–20 раз. Новая питательная среда в 25–30 раз дешевле ранее применяемой, состоящей из 12 дефицитных и дорогостоящих химических реактивов. Глауконитовые пески, внесенные в пруды и водоемы, стимулируют развитие фитопланктона, улучшают гидрохимический и гидробиологический режим водоема, тем самым ускоряют темпы роста и увеличивают вес рыбной молоди. Аналогичные результаты получены учеными Узбекского научно-исследовательского института хлопководства при изучении глауконитов Кашкадарьинского и Сурхандарьинского месторождений;

– **бесхлорного экологически чистого минерального удобрения пролонгированного комплексного действия.** Полезные свойства глауконита, предопределяющие его использование в качестве минерального удобрения, следующие: содержание калия до 9,5% в бесхлорной форме, содержание в породе микроэлементов и тонкорассеянного фосфатного вещества, способность удерживать в почве влагу и улучшать структуру почвы. По данным многолетних

агрохимических испытаний Института ботаники АН Узбекистана, Кубанского сельхозинститута, Украинской сельхозакадемии, внесение глауконитовых песков в почву из расчета 60 кг/га приводит к повышению урожая зерновых и бобовых на 10–40%, положительно влияет на урожай зеленой массы однолетних трав, увеличивает всхожесть, снижает заболеваемость растений. Удобрение резко повышает усвоение растениями и ризосферной микрофлорой входящих в состав глауконита макро- и микроэлементов, переводя их в хелатные формы за счет гуминовых кислот.

Следует отметить, что месторождения глауконитовых песков, во многих случаях, расположены вблизи с фосфоритными рудами. Поэтому их совместное применение в определенных соотношениях позволит получать экологически безопасные тукосмеси для агропромышленного комплекса любого государства. Имеется ряд научных исследований совместного применения фосфоритов и глауконита при получении тукосмесей, показавших положительные результаты.

Природные глаукониты благодаря своим специфическим свойствам являются ценным промышленным сырьем различного назначения: энергетика, экология, агропромышленный комплекс, включающий животноводство, птицеводство, рыбоводство, мелиорацию, производство органоминеральных удобрений, пищевую промышленность при очистке пищевых жидкостей, косметологию, нефтехимию, медицину и т. д.

Глауконит имеет щелочной рН, равный 7,5–8,0, и тем самым проявляет антиоксидантные свойства для продуктов обмена почв, так как продукт гумификации почв – насыщение кислыми веществами, из-за развитой поверхности входящих в его состав минералов, поглощает влагу и приводит к гидроаккумуляции почвы, уменьшая количество воды при поливе растений сельхозкультур, снижает содержание тяжелых металлов и радионуклидов из-за своих особенностей необратимых сорбционных качеств (%): свинца – до 99, ртути – до 64, марганца – до 95, меди – до 96, кобальта – до 97, хрома – до 92, никеля – до 90, железа – до 99, цинка – до 90, стронция-90, цезия-137, плутония-234 – до 96–98.

Наиболее крупными и доступными для открытой разработки месторождением глауконита в Беларуси являются залежи глауконитово-кварцевых песков по правому берегу Днепра около Лоева. Содержание глауконита в среднем по разрезу продуктивного пласта мощностью до 10 м составляет 12%. К сожалению, в Беларуси до

настоящего времени, несмотря на значительные запасы данного сырья, широкие исследования возможности применения глауконитсодержащих пород в качестве компонентов минеральных удобрений не велись.

На основании приведенных научно-исследовательских работ ученых постсоветского пространства, в том числе и ученых Республики Казахстан и Республики Беларусь, с большой уверенностью можно констатировать тот факт, что фосфатно-глауконитовые руды дружественных государств являются высококачественным сырьем для производства комбинированных агрохимических удобрений.

### 2.5.5. Магнийсодержащее сырье, доломиты

Одной из устойчивых тенденций рынка комплексных NР и NРК удобрений является увеличение объемов производства магнийсодержащих удобрений. Хорошее обеспечение растений магнием способствует усилению в них восстановительных процессов и приводит к большему накоплению восстановленных органических соединений [248, 249]. Ионы магния адсорбционно связаны с коллоидами клеток и наряду с другими катионами поддерживают ионное равновесие в плазме, а также участвуют как катализаторы в ряде биохимических реакций, происходящих в растении. При недостатке магния усиливаются окислительные процессы, возрастает активность фермента пероксидазы, снижается содержание сахара и аскорбиновой кислоты. Внесение азотных, фосфорных и калийных удобрений, как правило, усиливает потребность растений в магнии. При высоких урожаях сельскохозяйственные культуры потребляют магния от 1 до 7 г MgO с 1 м<sup>2</sup>. Доказано, что для открытого грунта магнийсодержащие удобрения оказывают положительное действие на фоне NРК как на величину урожая, так и на его качество. Так, исследованиями Научно-исследовательского института по удобрениям и инсектофунгицидам (Россия) на дерново-подзолистой супесчаной и песчаной почвах с рядом культур (озимая рожь, гречиха, просо, кукуруза и др.) установлено, что урожай зерна от применения магния на фоне NРК увеличивался в 1,5–2 раза. В других опытах внесение магниевых удобрений наряду с увеличением урожая повышало крахмалистость картофеля и сахаристость свеклы [36]. На основании многочисленных агрохимических исследований доказано, что наиболее целесообразно применение многосторонних магнийсодержащих удобрений [36]. В связи с этим большинство зарубежных производителей уже имеют в своем ассортименте

магнийсодержащие удобрения. Так, например польскими производителями предлагаются удобрения с содержанием магния от 3% (марка 4:16:18:25(CaO):4,5(S):0,3(MgO):0,49(Na<sub>2</sub>O) – предприятие FOSFORO) до 8% и более (марка 4:8:14:9,5(MgO):микроэлементы – предприятие INTERMAG).

В качестве источника магния могут выступать следующие виды сырья:

- силикаты магния: дунит, серпентинит, оливинит;
- карбонатные породы: доломит, магнезит и др.;
- сырые природные соли: карналлит, лангбейнит, каинит, полигалит и др.

Дунит и серпентинит представлены главным образом малорастворимыми силикатами, что ограничивает их использование в производстве удобрений.

Основными видами магнийсодержащего сырья в производстве удобрений служат доломитовый известняк, сульфат калия-магния и оксид магния, природные сырые соли. Результаты химического анализа отдельных видов магнийсодержащего сырья, используемых в производстве комплексных удобрений, представлены в табл. 2.12 [250].

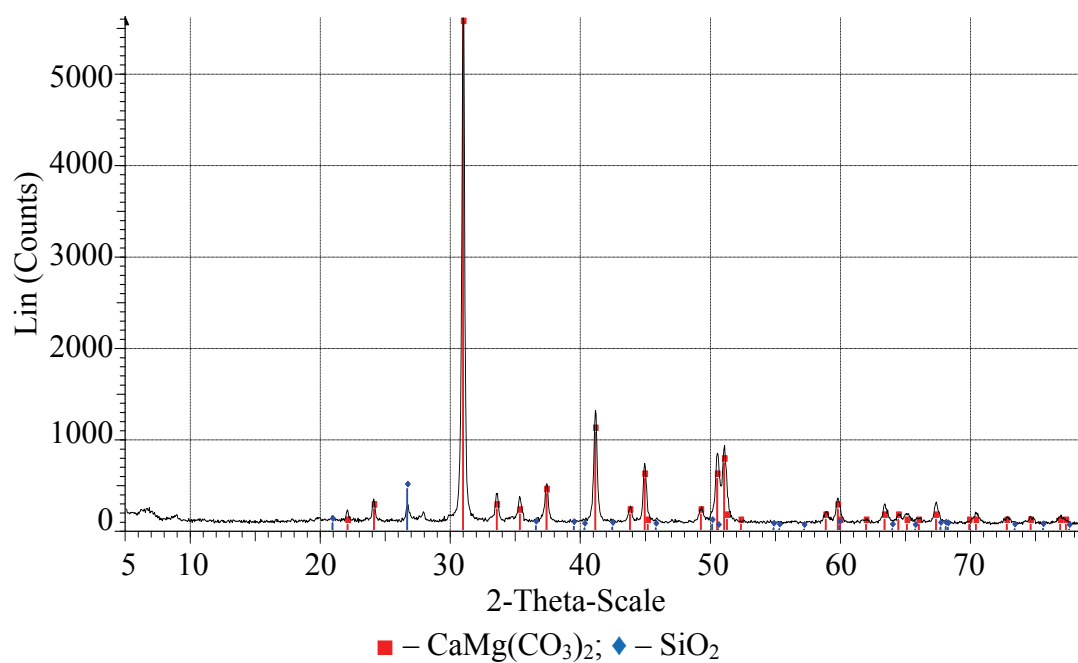
Таблица 2.12

**Результаты химического анализа различных видов  
магнийсодержащего сырья [250]**

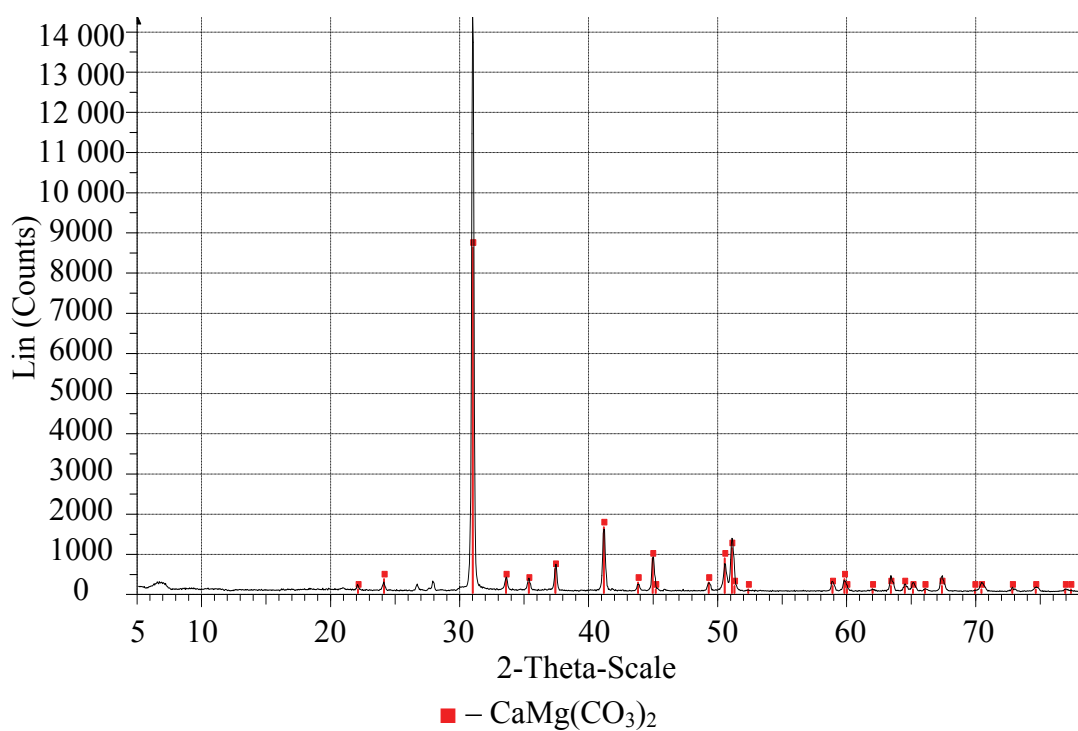
| Содержание компонентов, в пересчете на мас. % | Мука известняковая ГОСТ 14050–93 | Доломит ГОСТ 23672–79 | Каустический магнезит на основе магнезита Саткинского месторождения (Российская Федерация) ГОСТ 1216–87 | Брусит Кульдурского месторождения (Российская Федерация) ТУ 1517-001-59074732-05 |
|-----------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| MgO                                           | 18,40                            | 21,17                 | 81,60                                                                                                   | 61,60                                                                            |
| CaO                                           | 26,40                            | 29,11                 | 0,67                                                                                                    | 1,78                                                                             |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                | Не определяли                    | 0,33                  | Не определяли                                                                                           | Не определяли                                                                    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                | Не определяли                    | 0,36                  | Не определяли                                                                                           | Не определяли                                                                    |
| H <sub>2</sub> O                              | 0,70                             | 0,38                  | 1,60                                                                                                    | 0,60                                                                             |
| Нерастворимый остаток                         | 13,00                            | 2,70                  | 1,80                                                                                                    | 3,50                                                                             |

Рентгенограммы образцов различных видов магнийсодержащего сырья представлены на рис. 2.5. Гранулометрический состав нерастворимых остатков дан на рис. 2.6





*a*



*б*

Рис. 2.5. Рентгенограммы различных видов  
магнийсодержащего сырья [250]  
(начало; окончание см. на с. 118):  
*a* – мука известняковая; *б* – доломит;

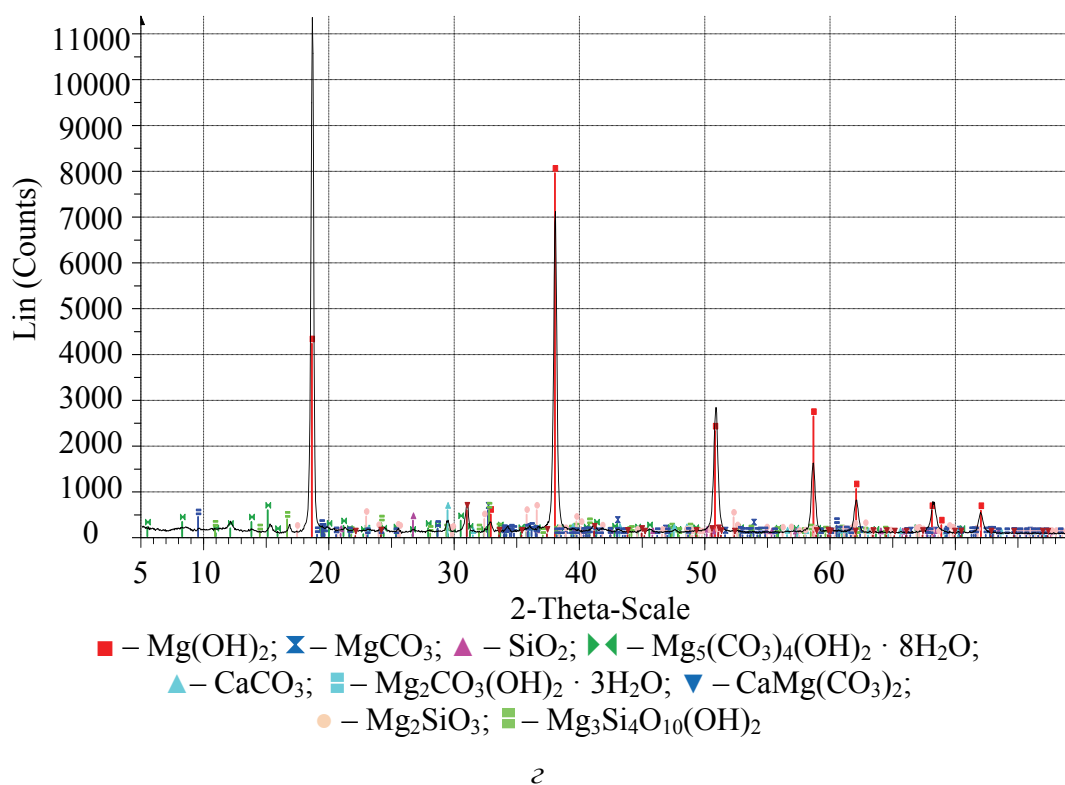
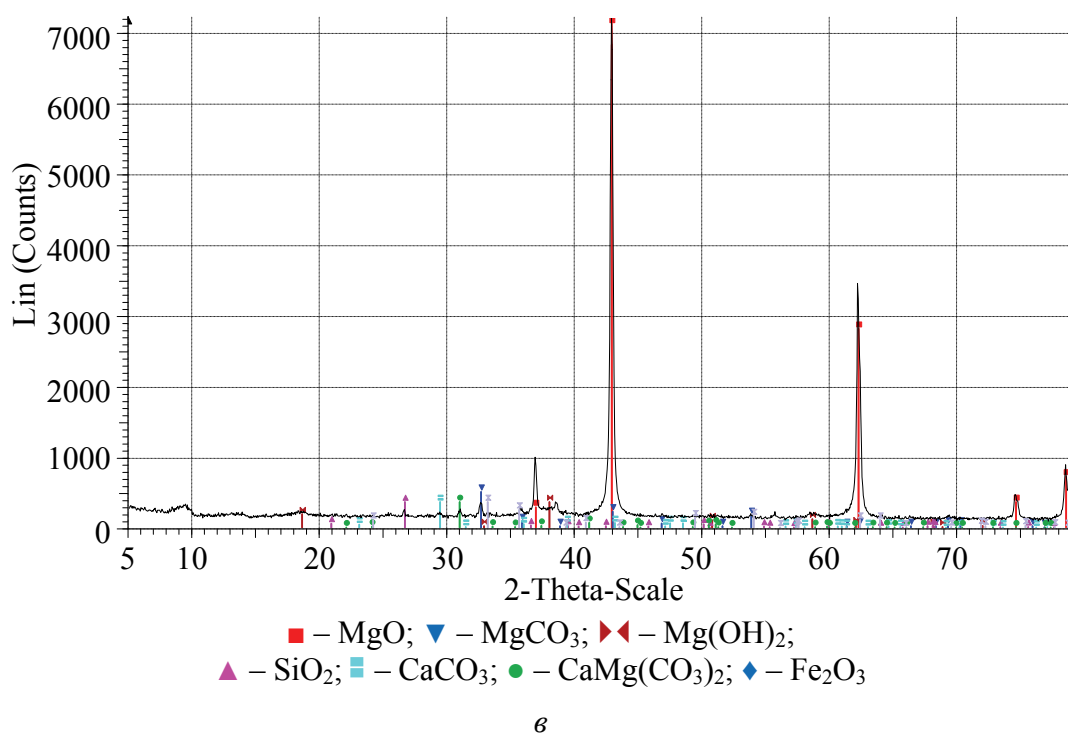


Рис. 2.5. Окончание  
 (начало см. на с. 117):  
 в – каустический магнезит; з – брусит

Установлено, что на рентгенограммах образцов доломита и муки известняковой, наряду с интенсивными рефlekсами, характерными для  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , отмечаются рефlekсы малой интенсивности, которые присутствуют и на рентгенограммах нерастворимых остатков. Наиболее интенсивными из них являются рефlekсы, характерные для кварца. Из других нерастворимых в кислотах примесей присутствуют силикаты сложного состава.

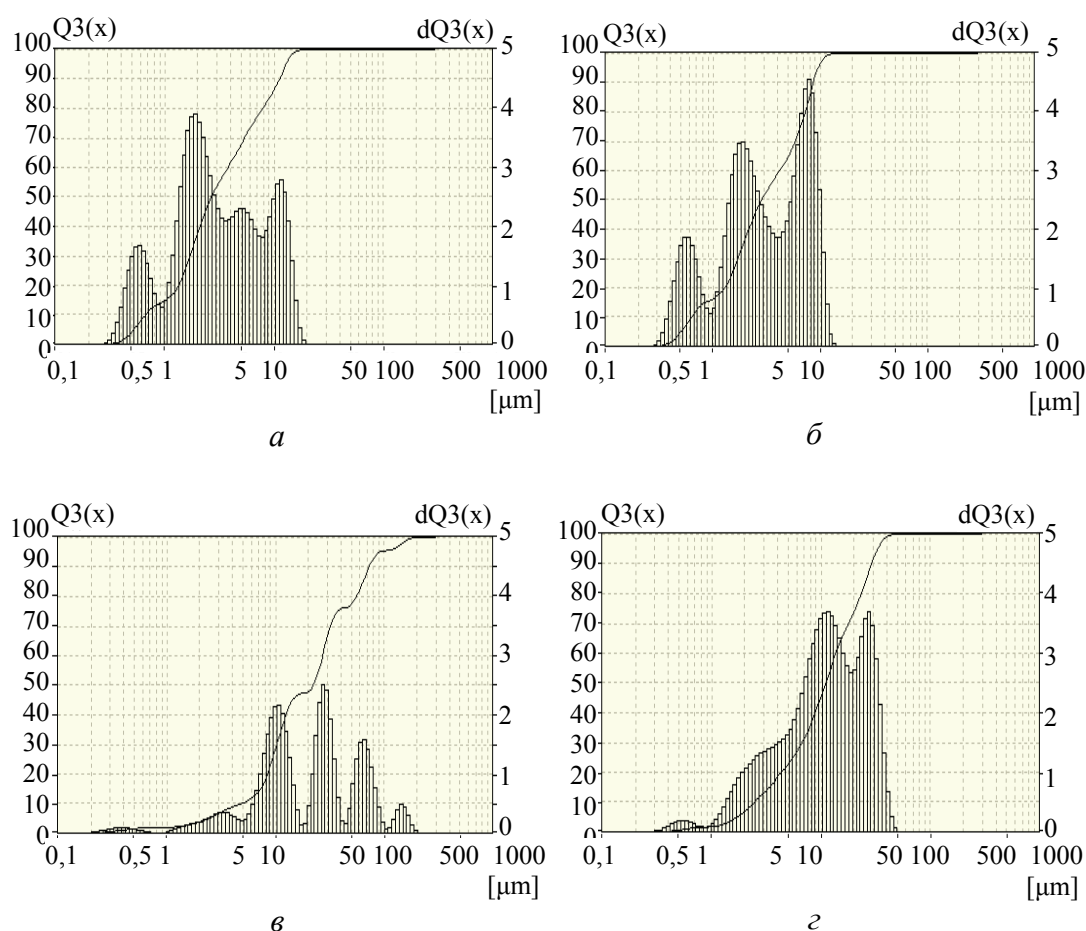


Рис. 2.6. Гистограммы распределения размера частиц осадков, нерастворимых в соляной кислоте, различных видов магнийсодержащего сырья [250].

*а* – мука известняковая; *б* – доломит;  
*в* – каустический магнезит; *г* – брусит

Содержание нерастворимого остатка в известняковой муке значительно выше, чем в доломите (таблица 2.12). Размер частиц нерастворимых остатков находится в пределах 0,3–20 мкм,

причем в нерастворимом остатке известняковой муки доля мелко-дисперсной фазы выше по сравнению с доломитом (рис. 2.6, *а, б*), что делает последний более привлекательным к вовлечению в переработку, кроме того, содержание в нем  $MgO$  выше на 2–3 мас. %.

Основной фазой каустического магнезита является  $MgO$ . Основными кристаллическими фазами воздушно высушенного остатка магнезита являются  $SiO_2$ , магнийсодержащие карбонаты и силикаты; вероятно присутствие аморфной фазы (рис. 2.5, *в*).

По данным рентгенофазового анализа, основной фазой брусита является  $Mg(OH)_2$ . При растворении брусита в соляной кислоте образуется объемный белый осадок. На рентгенограмме воздушно высушенного осадка наблюдается высокий фон в области углов  $2\theta = 10\text{--}30^\circ$ , указывающий на присутствие значительного количества аморфной фазы, а также рефлексy небольшой интенсивности, которые можно отнести к  $SiO_2$  и магнийсодержащим карбонатам и силикатам. Аморфный осадок, по-видимому, представляет собой кремниевые кислоты, образующиеся из присутствующих в брусите силикатов.

Нерастворимый остаток магнезита является более полидисперсным и содержит более крупные частицы по сравнению с осадком, образующимся из брусита. Размер частиц нерастворимого остатка магнезита находится в пределах 0,2–200,0 мкм, а брусита – 0,3–50,0 мкм (рисунок 2.6, *в, г*).

Таким образом, ввиду значительного отличия химического и минералогического составов отдельных источников магнийсодержащего сырья, их переработка на целевой продукт имеет существенные особенности, что требует выполнения самостоятельных циклов исследования для каждого из указанных видов магнийсодержащего сырья и разработки соответствующих технологических процессов.

Однако сырые природные соли – магнезит, каинит, полигалит, а также сульфаты калия-магния и оксид магния являются привозным сырьем, а месторождения карналлита в Республике Беларусь хотя и значительны, но еще не разрабатываются. Следовательно, приоритет при выборе сырья для получения магнийсодержащих комплексных удобрений в Республике Беларусь необходимо отдать доломиту, запасы которого сосредоточены в месторождении

Руба (Витебская область). Ассортимент товарной продукции, выпускаемой предприятием, включает: муку известняковую (доломитовую) с суммарной массовой долей карбонатов кальция и магния не менее 80% (ГОСТ 14050–93), доломит для стекольной промышленности с содержанием магния в пересчете на MgO не менее 19 мас. % (ГОСТ 23672–79).

По оценке специалистов, они составляют свыше 750 млн т. Значительные запасы доломита имеются в Республике Казахстан, Узбекистане, России (Липецкая, Владимирская обл., Урал) и ряде других стран СНГ.

Несмотря на наличие промышленной базы по выпуску широкого ассортимента минеральных удобрений, производство магнийсодержащих удобрений в Республике Беларусь отсутствует.

## **ПЕРЕРАБОТКА ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ НОВЫХ ВИДОВ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ И ТУКОСМЕСЕЙ**



### **3.1. Перспективные методы переработки низкосортного фосфоритного сырья**

Промышленная переработка природных фосфоритов осуществляется в настоящее время четырьмя основными методами [81], каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки [251].

*Первый метод* – тонкое измельчение природного фосфоритного сырья в фосфоритную муку. Метод отличается экологической чистотой, так как не образуются отходы производства. Кроме того, позволяет перерабатывать природное некондиционное по химическому и гранулометрическому составу фосфоритное сырье. Однако конечный продукт характеризуется более низким содержанием фосфора в сравнении с традиционными видами минеральных удобрений, получаемых другими методами, и отсутствием водорастворимых форм фосфора. Это ограничивает возможность их использования на некоторых типах почв.

Механическая переработка фосфоритов путем тонкого их измельчения, позволяющая получить фосфоритную муку, применяемую в качестве удобрения и полупродукта для последующей химической переработки, является наиболее простым методом.

Фосфоритная мука – тонкодисперсный, сильно пылящий продукт, очень неудобный при транспортировке и применении пневмокамерных устройств для загрузки и выгрузки, что ведет к его



большим потерям и имеет недостаточную усвояемость на большинстве почв. Вследствие этого производство фосфоритной муки в настоящее время ограничено.

**Второй метод** – химическая, или так называемая кислотная переработка природного фосфоритного сырья, которая является наиболее распространенной и изученной. В качестве кислот применяют серную, фосфорную, азотную или же смеси этих кислот. Однако для кислотной переработки рекомендуется использование природных фосфоритов, не содержащих значительного количества примесей карбонатов кальция и магния, соединений железа, алюминия и фтора. Указанные примеси затрудняют процессы кислотой переработки тонкоизмельченного фосфорита, увеличивают расход реагентов, потери  $P_2O_5$ , ухудшают качество получаемых удобрений и связаны с образованием значительного количества отхода производства в виде фосфогипса.

**Третий метод** – термическая переработка природных фосфоритов путем восстановления фосфатов углеродом в присутствии кварцита, играющего роль флюсового связующего. Данный метод характеризуется электротермической возгонкой элементарного фосфора в газовую фазу с последующей ее конденсацией, переработкой в фосфорную кислоту и фосфорные соли на ее основе. Метод позволяет перерабатывать природное фосфоритное сырье низкого качества с получением 73,0–99,9% фосфорной кислоты и на ее основе фосфорных солей и удобрений более высокой чистоты, чем при кислотной переработке фосфоритов.

Недостатками этого метода являются переработка природного фосфоритного сырья определенного гранулометрического состава, значительные энергозатраты и выход в виде отхода производства многотоннажного фосфорного шлама. Эти недостатки зависят от химического состава природных фосфоритов и качества термической обработки фосфоритов перед технологическим переделом на желтый фосфор [252].

**Четвертый метод** – термохимическая переработка природного фосфоритного сырья, основанная на получении термощелочных фосфатов спеканием или сплавлением природных фосфоритов со щелочными продуктами или же гидротермическим способом. Этот метод не нашел промышленного внедрения из-за необходимости применения дорогостоящей соды в качестве реагента для

щелочного разложения фосфатов и низкого качества получаемых удобрений.

Наиболее распространенным и промышленно освоенным способом переработки кондиционного фосфатного сырья является его измельчение до класса менее 0,1 мм и разложение смесью серной и фосфорной кислот [253]. В процессе экстракции получают экстракционную фосфорную кислоту, на основе которой производят различные виды простых и комплексных фосфорсодержащих удобрений. Способ имеет ряд существенных недостатков, к основным из которых можно отнести:

- повышенный расход серной кислоты (2,5–3,1 т на 1 т  $P_2O_5$ );
- необходимость переработки или складирования большого количества твердого отхода – фосфогипса, занимающего значительные площади полезных угодий и загрязняющего окружающую среду.

Следующим по значимости и промышленному применению методом кислотного разложения природных фосфатов является азотнокислотное разложение [254]. Получаемые удобрения имеют несколько меньшую концентрацию питательных веществ, чем удобрения, полученные сернокислотным методом, и повышенную стоимость. Данный способ широко применяют в странах, которые не располагают достаточными ресурсами серной кислоты, необходимой для сернокислотного разложения природных фосфатов.

Метод сернокислотного разложения фосфоритного сырья наиболее распространенный при получении суперфосфатов.

При производстве простого суперфосфата его основными недостатками являются низкое содержание в продукте основного питательного компонента – фосфора (содержание  $P_2O_5$  14–21%) и длительность стадии складского дозревания.

Эффективным методом, позволяющим исключить стадию складского дозревания простого суперфосфата, является применение повышенных норм серной кислоты. Однако это влечет за собой необходимость нейтрализации избыточной свободной фосфорной кислоты в суперфосфате, что приводит к усложнению процесса и снижению содержания  $P_2O_5$ .

Все вышеперечисленные методы химической переработки фосфатного сырья с использованием минеральных кислот достаточно полно описаны в литературе [6, 36, 37, 81, 95, 121, 251, 254] и широко реализованы в промышленных масштабах.

Однако их использование для переработки низкосортных видов фосфатного сырья не целесообразно по ряду причин, в первую очередь экономических. В связи с чем для переработки низкосортных видов фосфатного сырья, включая техногенные отходы, большое внимание в литературе уделяется химическим методам активации [255–260].

Задача химической активации при переработке природных фосфоритов на простые и комплексные удобрения заключается в переводе  $P_2O_5$  из неусвояемой или трудноусвояемой форм в соединения, из которых фосфор легко усваивается растениями.

Преимуществом электротермического метода переработки фосфоритов с возгонкой фосфора, в отличие от кислотной экстракции, является возможность производства фосфорной кислоты высокой степени чистоты при использовании любых видов фосфатного сырья, в том числе низкосортных, и без их предварительного обогащения [261, 262]. Однако полученная при этом термическая кислота примерно в 4 раза дороже экстракционной, вследствие чего ее используют в ограниченных количествах, в основном для получения фосфорсодержащих водорастворимых удобрений, кормовых фосфатов, фосфатных солей пищевого и технического назначения, преимущественно в регионах с дешевой электроэнергией [263].

При термической переработке природных фосфатов в термические фосфаты в присутствии щелочных добавок происходит разрушение кристаллической решетки апатита с образованием трикальцийфосфата  $3CaO \cdot P_2O_5$ . В таких удобрениях  $P_2O_5$  находится в лимонно- и цитратнорастворимой формах.

При применении на кислых почвах все виды термических фосфатов по своей агрохимической эффективности не уступают суперфосфату. Внедрение же в промышленную практику производства термических и плавленых фосфатов сдерживается главным образом потому, что для их осуществления требуются огромные затраты энергии для создания высоких температур и очень громоздкого, материалоемкого технологического оборудования (вращающиеся трубчатые печи, пыле- и газоочистные сооружения и др.). Поэтому такие удобрения выпускаются в небольших количествах в энерготехнологических агрегатах, а обесфторенные фосфаты применяют главным образом в качестве кормовых продуктов.

Гидротермический метод заключается в термической обработке фосфатного сырья в присутствии паров воды и кремнезема с получением обесфторенных фосфатов [264].

Все вышеперечисленные методы достаточно хорошо и полно описаны в литературе, однако, по мнению большинства авторов, существующие способы пока не являются достаточно эффективными для переработки низкосортных фосфоритов. Это до настоящего времени препятствует активному вовлечению в промышленную переработку многомиллионные тонны некондиционных фосфоритов и забалансовых руд.

В свете изложенного особую актуальность приобретает проблема разработки новых эффективных энерго- и ресурсосберегающих технологий, включая бескислотные, получения комплексных фосфорсодержащих удобрений на основе вовлечения в производство удобрений более дешевых видов низкосортного фосфатного сырья, в том числе накопленных в отвалах и хранилищах некондиционных рудных материалов.

В Республике Казахстан для переработки фосфоритной мелочи класса менее 10 мм был освоен процесс ее агломерации в смеси с коксовой мелочью фракции менее 3 мм. В конце 1978 г. было запущено производство на агломерированном сырье и получена первая продукция желтого фосфора. На основе термической фосфорной кислоты производятся триполифосфат натрия и гексометафосфат натрия, широко применяемые в различных отраслях экономики.

В последние десятилетия во многих странах мира снова заметно возрос интерес к получению активированных форм природных фосфатов как источнику фосфора для питания растений.

Известны два основных способа активации фосфоритов:

- неполное (частичное) разложение минеральными кислотами;
- бескислотная активация различными солями, механически, механохимическими или комбинированными способами.

Анализ известных методов и предварительные исследования авторов показали, что одним из наиболее перспективных является метод бескислотной механохимической активации природных фосфоритов, в частности фосфоритной мелочи. Это позволит значительно улучшить экономические и экологические показатели производства комплексных фосфорсодержащих удобрений и получить продукты, обладающие высокой агрохимической эффективностью.

Отсутствие твердых отходов и исключение применения химических реагентов позволяет размещать такие производства в районах, максимально приближенных к месторождениям сырья, или непосредственно в местах потребления. Это, в свою очередь, приведет к сокращению транспортных расходов на перевозку сырья или готового продукта и повысит экономическую эффективность как производства, так и потребления конечных продуктов – удобрений.

Особый интерес указанный способ может представлять для местной переработки фосфоритов в странах Центральной и Юго-Восточной Азии, Сибири, Дальнего Востока, странах африканского континента и других государств, располагающих значительными запасами природного и техногенного фосфатного сырья.

Учитывая это, рассмотрим более подробно основные теоретические положения и современное состояние вопроса механохимической активации твердых тел и механохимии природных фосфатов в частности.

### **3.1.1. Механическая и механохимическая активация фосфоритного сырья**

Анализ опубликованных работ показал, что чем тоньше размолото фосфатное сырье и меньше его частицы, тем больше его удельная поверхность, тем большие изменения происходят в структуре самого фосфатного минерала, что способствует большей вероятности его непосредственного применения в качестве фосфорсодержащего удобрения [265–269]. Эти особенности дали первоначальный толчок бурному развитию направления механохимической активации фосфатного сырья. Проводимые в течение длительного времени активные систематические исследования [270–272] показали, что метод механической активации фосфоритного сырья может рассматриваться как перспективный путь для повышения эффективности производства и применения фосфорных и комплексных удобрений. Метод механической активации особенно значим для переработки фосфоритных руд, которые из-за сложного и переменного химического состава и плохой обогатимости являются в своем большинстве некондиционными для производства минеральных удобрений.

Механоактивация – это процесс активирования твердых веществ их механической обработкой с созданием в некоторой области твердого тела напряжений с последующей их релаксацией и получение материала со значительной удельной поверхностью [273]. Измельчение в ударном, ударно-истирающем или истирающем режимах приводит к накоплению структурных дефектов, увеличению кривизны поверхности, фазовым превращениям и даже аморфизации кристаллов, что влияет на их химическую активность.

Влияние предварительной механической обработки на реакционную способность твердых тел – особая область механохимии неорганических веществ. Она примыкает к тем разделам химии твердого тела, которые посвящены методам регулирования реакционной способности твердых веществ. Известно, что между механизмом реакции и влиянием на реакционную способность дефектов существует определенная связь: в зависимости от особенностей химизма и механизма процесса скорость его будет в наибольшей степени чувствительна не ко всем дефектам, а к определенному их сорту. Это относится и к случаю, когда дефекты возникают в результате механической обработки [274].

Существуют два подхода к оценке влияния процесса предварительной механической обработки на реакционную способность твердых веществ.

В первом учитывается общее увеличение запаса свободной энергии твердого вещества в результате увеличения как энтальпийного, так и энтропийного члена в ходе обработки. Изменение свободной энергии твердого тела может быть определено через понятие активности  $A^x$ , введенное Г. Хюттингом:

$$\Delta G_T^x - \Delta G = A_T^x \quad (3.1)$$

С изменением свободной энергии изменяется значение константы равновесия  $\Delta G = -RT \ln K_a$ . Увеличение активности вследствие механической обработки как для экзотермических, так и для эндотермических реакций ведет к увеличению отклонения от равновесия и поэтому к увеличению скорости реакции.

В основе второго подхода учитываются связи между свойствами отдельных видов дефектов, возникающих в твердом теле при механической обработке, и специфическими особенностями механизма химической реакции в твердой фазе. К основным видам дефектов, возникающих в твердых веществах в результате механической обработки можно отнести следующие:

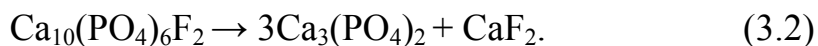


- образование новой поверхности, то есть диспергирование;
- сдвиговые напряжения в решетке и искажения типа дислокаций;
- образование твердого продукта механохимических реакций.

В соответствии с этим все экспериментальные методы исследования направлены либо на определение запаса избыточной энергии, полученной твердым веществом в результате обработки, либо на установление вида, концентрации и характера распределения в твердом теле дефектов, образующихся при механическом воздействии.

В работе [275] проведена аналогия между структурными превращениями вещества при обработке в измельчительных аппаратах и при нормально-тангенциальном индентировании – методе, позволяющем наблюдать за динамикой пластической деформации вещества в широком интервале механических напряжений. Состояние структуры апатита, активированного в планетарном аппарате, и после индентирования изучалось на просвечивающем электронном микроскопе. При этом установлены характерные преобразования структуры механически активированного апатита с преобладанием деформационных или «диффузионных» процессов. Наиболее характерными деформационными преобразованиями структуры были кручения и сдвиги фрагментов структуры, а также образование сверхструктур с удвоением межплоскостного расстояния. Локальная потеря устойчивости структуры проявлялась в исчезновении параметра вдоль слоя частиц либо на границах сдвиговых структур.

В результате «диффузионных» процессов, сопровождающихся частичной реконструкционной перестройкой вещества, образовывались «паракристаллические» и «жидкокристаллические» частицы. Они обладают своеобразной формой, которая свидетельствует о вихреобразных потоках вещества в процессе его пластического течения. Также обнаружены сферические частицы в рентгеноаморфном состоянии, которые образовывались в результате полной реконструктивной перестройки апатита. Эта фаза является метастабильной, и в процессе старения в сферических частицах на электроннограммах появлялись дифракционные контрасты, обусловленные вкраплениями мелкокристаллической фазы с межплоскостными расстояниями 0,288, 0,275 и 0,205 нм, что можно интерпретировать как процесс разложения фторапатита по реакции:



Следует отметить, что по данным рентгенофазового анализа в продукте механохимической активации монгольского фторапатита зафиксировано появление  $\text{CaF}_2$ , что подтверждает разложение фторапатита по приведенной реакции [276]. Авторами работы [277] также подтверждается, что в процессе механической активации апатит разлагается на аморфный трехзамещенный фосфат кальция – высокотемпературная форма трикальцийфосфата  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и флюорит. Температура плавления апатита равна 1900 К, а  $\alpha$ -трикальцийфосфата – 2050 К. Это свидетельствует о том, что при индентировании после процесса механической активации вещество находилось в возбужденном состоянии.

Специфическим процессом, присущим именно механической активации, является локальное разрушение кристаллической решетки (ЛРКР) [278]. Это более глубокое нарушение структуры, чем образование дефектов в классическом их понимании (точечных, протяженных, двумерных или трехмерных). Исследования ЛРКР фторапатита Хибинского месторождения и гидроксилфторапатита Слюдянского месторождения проведены с использованием различных физических методов. Нарушения структуры дальнего порядка идентифицированы методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Из данных рентгенофазового анализа по изменению интенсивности рефлексов от определенных кристаллографических плоскостей рассчитывались степень аморфизации или степень кристалличности. Нарушения ближнего порядка выявлены методами ЭПР- и ИК-спектроскопии [279].

Установлено, что при активации фторапатита в водной суспензии и в воздушной среде наблюдалось преимущественно базисное скольжение, о чем свидетельствует большее снижение интенсивности рефлексов от плоскости  $\{0002\}$ :  $W = 0,344$  нм по сравнению с остальными характерными рефлексами апатита.

Наиболее трудноактивируемыми системами скольжения являются пирамидальные  $\{1231\}$  ( $d = 0,279$  нм), данные расчета степени аморфизации, по которым имел самые низкие значения. При активации гидроксилфторапатита преобладало пирамидальное скольжение, а аморфизация по рефлексу от базисных плоскостей была незначительна. Следовательно, для фторапатита и гидроксилфторапатита степень разрушения кристаллов по плоскостям базиса и пирамиды противоположны. Авторы объясняют эти различия

процесса аморфизации наличием связей  $F\sim OH\sim F$  или  $F\sim O\sim F$  в гидроксилфторапатите. Эти различия ЛРКР определяют реакционную способность активированных апатитов, и в частности их растворимость в растворах лимонной кислоты и цитрата аммония. Из работы авторов [280] следует, что наиболее быстро растворяются грани кристалла с более плотной упаковкой. Для апатита это призматические и пирамидальные грани, поэтому преимущественное вскрытие в первые минуты обработки пирамидальных граней гидроксилфторапатита позволило перевести значительно больше фосфата в лимонно- и цитратнорастворимые формы, чем в случае фторапатита, когда разрушение кристаллов идет преимущественно по базисным плоскостям.

По данным ЭПР, приведенным в работах [280, 281], выявлено, что в первые минуты механической активации апатита происходит изменение ближнего порядка, которое выражается в координационном нарушении ионов кальция первой позиции. В образцах фторапатита с незначительным содержанием хлора наблюдаются структурные нарушения кристаллической решетки апатита, параллельные базису с разрывом связи  $F\sim O\sim F$ . Предполагается, что разрушения структуры происходят в первую очередь в наиболее напряженных фрагментах базисной плоскости, где локализуются ионы хлора.

В Белорусском государственном технологическом университете под руководством М. Т. Соколова выполнен цикл исследований, показавших, что механохимическая активация заметно изменяет термодинамические свойства компонентов активируемой композиции [282]. Авторами [282] выдвинуто предположение, что если период релаксации достаточно долгий, то изменения в структуре механоактивированных кристаллов приводит к уменьшению теплоемкости. Расчеты, проведенные на новых «пониженных» значениях теплоемкостей, показали, что реализация ряда реакций возможна уже при более низких температурах. С целью опровержения или подтверждения выдвинутого предположения авторы провели калориметрическое определение теплового эффекта процесса растворения активированного и неактивированного фосфорита в 5%-ной соляной кислоте [282]. Экспериментально установлено, что процесс растворения как активированного, так и неактивированного фосфорита сопровождается выделением теплоты ( $\Delta H < 0$ ). Причем при растворении активированного фосфорита в соляной кислоте теплоты выделяется больше приблизительно на

12–19%, чем при растворении неактивированного. Поскольку в результате механического активирования внутренняя энергия твердого тела увеличивается, было выдвинуто предположение, что термодинамические характеристики активированного вещества отличаются от неактивированного; при этом теплоемкость активированного несколько меньше теплоемкости неактивированного фосфорита. В реальных условиях активированная система в результате процессов релаксации приходит в равновесие с окружающей средой ( $T_{\text{ср.}} = T_{\text{а.с.}}$ ), но часть энергии, полученной в результате активации, остается и приводит к изменению термодинамических свойств, в частности теплоемкости.

В работе [274] приведены результаты механохимической активации апатита Чилисайского месторождения в вибромельнице в водной среде с различным значением pH, которое регулировали добавлением в водную суспензию фосфорной кислоты или раствора аммиака. Установлено, что после измельчения в кислых средах наблюдается значительное увеличение растворимости фосфата в лимонной кислоте. В отсутствие сверхтонкого измельчения увеличение растворимости существенно ниже. Экстракция  $P_2O_5$  в жидкую фазу в процессе механохимической обработки практически отсутствует при pH 10, при добавлении кислоты или аммиака – значительно увеличивается. Авторы полагают, что в процессе механохимической обработки разрушается кристаллическая решетка апатита и образуются третичные, а затем вторичные фосфаты кальция, взаимное соотношение между которыми, а также степень гидратации зависит от величины pH.

Исследование взаимного влияния минералов, входящих в состав фосфатных руд, на процесс их механической активации с использованием методов электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, термического анализа приведен в работе [283].

Совместная механическая активация  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$  и  $SiO_2$  в соотношении апатит : кварц, равном 18 : 1,9 : 1,4 : 1, по данным [283], не сопровождается химическим взаимодействием минералов. Отмечается, что присутствие кварца ускоряет процесс аморфизации апатита и увеличивает содержание усвояемых фосфатов, в то же время кварц в присутствии апатита аморфизируется значительно медленнее.

Большое значение имеет процесс механической активации применительно к фосфоритам – многокомпонентным рудам, хи-

мический и минералогический состав которых существенно отличается для разных месторождений. Апатит, входящий в их состав, характеризуется замещениями кальция на магний, натрий и другие катионы, а также включением в решетку карбонат-иона и других анионов. Включения увеличивают дефектность решетки, и апатит фосфоритов поэтому, а иногда вследствие условий образования, обычно хуже окристаллизован. Исследования механической активации проводили с использованием фосфоритов различного минерального состава, охватывающих наиболее распространенные их типы: кремнисто-глинистый (Телекское месторождение), карбонатный с преобладанием апатита (Обладжанское месторождение) или кальцита и доломита (Буренханское месторождение III), карботнано-кремнистый (Буренханское месторождение II) и кремнистый (Сейбинское месторождение) [283]. Механическая активация фосфоритных руд в планетарных мельницах позволяет перевести ~80–90% фосфорного вещества в легкорастворимые формы и получать готовые удобрения. Данные о механической активации фосфорных руд различного типа и состава [284] показали, что даже из таких труднорастворимых руд, как фосфориты Каратау и Хибинский апатит, 75–85% фосфата переходит в растворимые в 2%-ной лимонной кислоте формы.

Взаимное влияние минералов при механической активации было выявлено при исследовании степени их аморфизации. Как и на модельных системах, более твердые минералы способствуют быстрой аморфизации и фазовым превращениям минералов с меньшей твердостью. По данным ИК-спектроскопии и химического анализа, при механической активации фосфоритов входящий в их состав доломит распадается на магнезит и кальцит. Кальцит частично переходит в арагонит, а часть его разлагается на  $\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2$ . Присутствие кварца ускоряет эти процессы. Кинетика аморфизации апатита также определяется составом минералов в фосфорите. Выявлено, что при равном содержании кварца и алюмосиликатов влияние последних на аморфизацию апатита преобладало.

Зависимость содержания лимоннорастворимых фосфатов от степени аморфизации большинства нестехиометрических апатитов при механической активации фосфоритов имеет линейный характер. В случае апатитов, состав которых близок к стехиометрическому, эта зависимость является более сложной.

Зависимость содержания цитратнорастворимых фосфатов от степени аморфизации характеризуется двумя стадиями. При нарушении дальнего порядка структуры до 60–80% содержание цитратнорастворимых фосфатов не превышает 30%. Затем происходит резкое возрастание содержания цитратнорастворимых фосфатов при незначительном изменении степени аморфизации. Повидимому, это связано с фазовыми превращениями активируемого апатита.

Механическую активацию, или сверхтонкое измельчение, проводят в энергонапряженных помольных агрегатах следующих типов [285–287]:

- ударного действия – в ударно-центробежных мельницах, струйных мельницах, дезинтеграторах;
- истирающего действия – в роликовых мельницах;
- комбинированного ударно-истирающего действия – в вибрационных и планетарных мельницах, атриторах и др.

В работе [288] показано, что 80% прибавки урожая от применения стандартной фосфоритовой муки обеспечивает ее тонкая фракция (менее 0,1 мм), составляющая в фосфоритной муке по массе примерно половину. Эффективность действия другой половины в составе стандартной фосфоритной муки, состоящей из более крупных частиц (фракция более 0,1 мм), очень низкая и при внесении в почву обеспечивает только 20%-ную долю в общей прибавке урожая.

В научно-технической литературе описаны различные способы механической активации фосфатного сырья в производстве удобрений.

Авторами [289] предложен способ получения фосфорных удобрений путем механического вскрытия фосфатного сырья, в котором, с целью повышения содержания усвояемых форм  $P_2O_5$  в удобрении и эффективного использования фосфатного сырья, механическое вскрытие сырья проводят до степени аморфизации 30–100% в центробежной мельнице при значениях ускорения от 20 до 100g.

Согласно авторскому свидетельству [290], фосфорные удобрения с высоким содержанием питательных веществ получают размолотом обогащенных фосфоритовых руд в планетарной мельнице при величине ускорения 30–50g, обеспечивающей частичное разрушение кристаллической решетки апатита и степень ее аморфизации, равной 30%.



В предложенном авторами [291] способе получения фосфорного удобрения путем обработки фосфатной руды фосфорной кислотой, отличающемся тем, что с целью снижения расхода кислоты, увеличения усвояемой формы фосфора в удобрении и интенсификации процесса его получения фосфатную руду предварительно измельчают до размера частиц 10–15 мкм.

Авторами публикации [292] предложен способ получения фосфорного удобрения путем механического вскрытия природных фосфатов, отличающийся тем, что, с целью увеличения содержания усвояемой формы  $P_2O_5$  и уменьшения содержания фтора в получаемом продукте природный фосфат предварительно таблетуют и обрабатывают потоком быстрых электронов с энергией  $2,5 \cdot 10^6 - 2,7 \cdot 10^6$  в течение 250–600 с.

Авторами в работе [293] механическая активация фосфоритов проводилась с использованием дезинтегратора ДУ-21. Наибольший выход усвояемого  $P_2O_5$  (до 60–80%) наблюдался в образцах, подвергшихся 3–5-кратной обработке в дезинтеграторе и дополнительной обработке на планетарной мельнице. Проверка агрохимической эффективности в полевых условиях показала, что внесение активированных фосфатов способствовало увеличению урожая зерна гречихи по сравнению с такой же дозой обычного суперфосфата [294].

Автором работы [295] изучена растворимость Кольского апатита и марокканского фосфорита в активированной и неактивированной формах в буферном цитратном растворе с рН 3,0. Показано, что механическое активирование снижает энергию активации процесса растворения фосфатов.

Авторы работы [296] отмечают, что удобрение, обладающее хорошим действием как в начальный период внесения, так и после длительного нахождения в почве, может быть получено при смешении суперфосфата с трибофосом, то есть механически активированным природным фосфатом.

В Научно-исследовательском институте по удобрениям и инсектофунгицидам имени профессора Я. В. Самойлова (Российская Федерация) были проведены исследования с образцами фосфоритной муки, полученной из всех эксплуатируемых и перспективных месторождений фосфоритов бывшего СССР [296]. В результате исследований разработан универсальный показатель агрохимической эффективности фосфоритов (ПАЭФ):

$$\text{ПАЭФ} = \frac{\text{ППП}}{1000} + \frac{P_2O_5 \text{ л.р.}}{P_2O_5 \text{ общ.}} + \frac{CO_3^{2-}}{PO_4^{3-}}, \quad (3.3)$$

где ППП – потери при прокаливании, %;  $\frac{CO_3^{2-}}{PO_4^{3-}}$  – отношение, ха-

рактеризующее изоморфное замещение аниона;  $PO_4^{3-}$ ,  $CO_3^{2-}$  – ионы в кристаллической решетке фосфата.

Показано, что с агрохимической точки зрения фосфоритную муку из всех видов фосфоритов желательно измельчать до крупности менее 0,1 мм. Фосфоритная мука из зернистых фосфоритов по результатам исследований показала самую высокую агрохимическую эффективность, тогда как тонкое измельчение ракушечникового и остаточно-метасоматического фосфоритов не всегда дает хороший агрохимический эффект.

Испытания активированных и неактивированных фосфоритов на почвах Иркутской области [297] показали, что в первую очередь дисперсные фосфориты надо вносить на почвах с кислой реакцией и низким содержанием подвижного фосфора. На дерново-карбонатной слабощелочной почве в год внесения продукты механической активации фосфоритов обеспечили достаточно сильное последствие и 20%-ный прирост урожая ячменя.

При механической активации фосфоритного сырья повышается его агрохимическая эффективность, однако тонкоизмельченная фосфоритная мука обладает очень существенным недостатком. По европейским стандартам тонкость помола фосфоритной муки должна соответствовать остатку на сите 0,063 мм не более 10%. При такой тонкости частиц фосфоритная мука сильно пылит, что приводит к значительным потерям при внесении в почву. Одним из способов устранения этого недостатка является грануляция тонкоразмолотого фосфатного сырья с помощью соответствующих вяжущих реагентов. При этом, общим требованием, предъявляемым к этим вяжущим реагентам, является как обеспечение достаточной прочности гранул, так и быстрое их разрушение при увлажнении влагой в процессе соприкосновения с почвой. Коллективом чешских ученых разработана технология производства гранулированных фосфорных и фосфорнокалийных удобрений на основе тонкомолотых фосфоритов (содержащих 90% частиц размером  $< 0,063$  мм) с применением в качестве вяжущего вещества

20%-ного раствора сульфата аммония [298]. Гранулированный фосфорит такого типа получил название «грамифос».

На бурых, буроземных, подзолистых, черноземных, деградированных почвах с pH 5,0–6,5 грамифос с содержанием 12,1%  $P_2O_{5\text{общ.}}$ , 3,96%  $P_2O_{5\text{л.р.}}$  не уступал суперфосфату с содержанием 18%  $P_2O_{5\text{общ.}}$  и 17,7%  $P_2O_{5\text{в.р.}}$ . Авторами работы [299] изучены технологические аспекты использования метода механической активации фосфатных руд и получения фосфоритной муки тонкого помола.

Необходимо отметить, что научный интерес к изучению механохимических процессов при активации фосфатных руд и использования их в качестве удобрений не ослабевает. Подтверждением этого интереса являются систематические исследования, проводимые учеными в различных странах [300–304]. Механохимическая активация – это, по сути, также сверхтонкое измельчение, но осуществляемое в присутствии какого-либо химического реагента.

По способу [305] активирования фосфорита, содержащего 95% частиц размером менее 0,15 мм, авторы подвергают фосфорит обработке водным раствором  $NH_4HSO_3$  в количестве 0,01–0,40 мас. ч.  $SO_2$  на 1 мас. ч. фосфорита, и элементарной серой в количестве 0,01–0,20 мас. ч. на 1 мас. ч. фосфорита. По мнению авторов, такое механохимическое активирование обеспечивает значительное увеличение активной поверхности фосфорита.

В другом способе получения комплексного удобрения путем измельчения фосфоритной муки с минеральными солями [306] в качестве минеральной соли используют сульфат аммония, взятый в количестве 0,5–1,2 вес. ч. азота на 1 вес. ч. пентаоксида фосфора.

Известен способ измельчения фосфорсодержащих материалов, в котором предусматривается введение при помоле солей аммония из группы хлористый аммоний, азотнокислый аммоний и сернокислый аммоний в количестве 0,03–0,05% от массы размываемого материала [307].

По патенту [308] природный фосфат подвергают механохимической обработке с применением органической смеси, состоящей из бутандиола и различных гександиолов, в количестве 0,02% от массы фосфата. Указанную смесь смешивают с водой в отношении 1 : 1. Размолотый фосфат обрабатывают серной или фосфорной кислотой, взятой в количестве ниже стехиометрического, и смешивают затем с водорастворимыми удобрениями – фосфорными, калийными, азотными.

В работе [309] предложен способ получения удобрения на основе активированного фосфорита. К фосфориту, активированному размолотом до размера частиц менее 0,1 мм, добавляют тонкоизмельченный кизерит также с размером частиц менее 0,1 мм в количестве 30–50% от массы фосфорита, соль хлористого калия в количестве 20–60% (в пересчете на  $K_2O$ ), соль аммония в количестве 30–70% (в пересчете на азот) и микроэлементы (В, Мо, Мп, Сu). Полученную смесь из тонкоизмельченных компонентов увлажняют и гранулируют в тарельчатом грануляторе. Добавка кизерита, обладающего поглотительной способностью, требует лишь незначительной последующей сушки смеси фосфорита с калийными и аммонийными солями при 150°C. Содержание лимоннорастворимого  $P_2O_5$  от его общего количества в тонкоизмельченном фосфорите составляет 77–78%.

С целью повышения степени растворимости фосфоритов авторы работы [310] смешивают их с кизеритом или магниевыми, калийными и аммонийными солями. Полученную смесь размалывают до получения частиц с размером 0,1 мм. Возможно также смешивание предварительно размолотых компонентов. Суммарное содержание внесенных солевых добавок составляет 20–70%. Полученную смесь гранулируют с использованием производственной воды или водных растворов. При этом кизерит, входящий в состав смеси, способствует получению более прочных гранул.

В работе [311] предложен механохимический способ получения фосфатномагниевого удобрения. В качестве фосфатного сырья рекомендуется использовать фосфоритную руду, а также термически обработанные фосфаты (фосфатные шлаки). В качестве магниевого сырья – соли магния: карналит, кизерит, каинит, а также их смеси. Кроме того, могут применяться отработанные щелоки, содержащие хлорид и сульфат магния. Для получения удобрения готовят смесь, состоящую из 40–85% фосфатного шлака, 10–50% фосфатного и 2–30% магнийсодержащего сырья. Указанная смесь подвергается механохимической обработке в вибрационных мельницах, а также в дезинтеграторах. Полученный после механохимической обработки порошкообразный продукт гранулируется с использованием в качестве связующего раствора соли магния.

Авторами в работе [312] предложен способ получения фосфорных удобрений путем механохимического разложения фосфатного сырья в жидкой фазе с получением активированной суспензии.

С целью увеличения степени перевода  $P_2O_5$  сырья в усвояемую форму при одновременном увеличении срока действия удобрения за счет исключения из его состава  $P_2O_5$  в виде полиформ, в качестве соединения, содержащего  $P_2O_5$ , используют ортофосфорную соль, взятую в количестве 5–10% от веса фосфорита. В качестве ортофосфорной соли применяют двух- или трехзамещенные ортофосфаты калия, натрия, марганца, меди, кобальта, цинка, железа и алюминия при заполнении реакционного объема на 65–85%. С целью получения твердого удобрения активированную суспензию гранулируют в присутствии соединений калия при соотношении  $P_2O_5 : K_2O : H_2O = 1 : (0,1-1) : (1-2)$ .

При использовании предлагаемого авторами [313] метода получения гранулированной фосфоритной муки фосфоритный концентрат измельчают в присутствии водных растворов полифосфата аммония в количестве 1,0–1,5%  $P_2O_5$  от массы сухого продукта. Полученный продукт гранулируют, сушат и просеивают. Прочность полученных гранул из фосфоритной муки составляет 3,0–3,7 МПа.

В работе [314] описана механическая активация фосфорита (с содержанием 21%  $P_2O_5$ ) в вибромельнице в течение одного часа. Механическая обработка проводилась в среде азотсодержащих растворов. Кроме того, природный фосфорит обрабатывали также в ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2Т. По мнению авторов, механическая активация, в сочетании с ультразвуковой обработкой, приводит к возникновению разупорядоченности в кристаллической решетке, что увеличивает усвояемость природных фосфатов вследствие дезагрегации частиц твердой фазы, а также приводит к росту их удельной поверхности. Авторами в этой работе сделан однозначный вывод – фосфор механически активированных фосфоритов можно считать практически полностью усвояемым растениями.

Учеными Института общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан детально изучены методы химической и механохимической активации фосфоритов Центральных Кызылкумов. Установлено, что механическая активация фосфоритов в смеси с нитратом и сульфатом аммония приводит к существенному повышению содержания усвояемой для растений формы фосфора. Механохимическая активация смесей рядовой фосфоритовой муки с нитратом мочевины и углеаммонийными солями также позволяет значительно повысить содержание в продуктах

усвояемой для растений формы пентаоксида фосфора. Для гранулирования тукосмесей из тонкоизмельченных фосфоритов и аммонийных солей рекомендован способ прессования, как наиболее экономичный метод получения эффективных азотно-фосфорных удобрений [315]. В работе авторов [316] приведены результаты исследования механохимической активации рядовой фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов в смеси с сульфатом, нитратом, фосфатом калия, а также в присутствии хлорида калия, карбамида, нитрата и сульфата аммония. Авторами показано, что механическая активация таких смесей приводит к резкому возрастанию содержания в фосфоритной муке усвояемой формы  $P_2O_5$ . Предложена грануляция продуктов механохимической активации и определена прочность гранул.

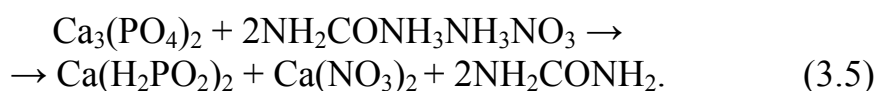
В работах [303, 317] представлены результаты исследований влияния добавок химических реагентов на растворимость при вибрационном измельчении фосфорита. В качестве реагентов использовали сульфат натрия, сульфат и нитрат аммония, хлорид калия, а также растворы различных кислот и солей. Добавки реагентов значительно увеличивают содержание лимонно- и цитратнорастворимых форм фосфата, которое является тестовой характеристикой нерастворимых в воде удобрений.

По результатам исследования процессов диспергирования эстонского фосфорита совместно с карбонатом аммония авторы работы [318] предполагают, что в результате обменной реакции образуется растворимое соединение, обогащенное фосфором и аммонием:



В условиях механохимической активации при частоте вращения корзин дезинтегратора  $450 \text{ с}^{-1}$  и при молярном отношении взятых компонентов 1,0 : 1,2 содержание растворимых форм фосфора возрастает. Если после процесса активации фосфата кальция растворяется только 54%  $P_2O_5$ , то при добавлении карбоната аммония степень извлечения  $P_2O_5$  возрастает до 84%.

Более высокие результаты были достигнуты при активации фосфатов совместно с карбамиднитратом. В результате механохимической активации проходит реакция, при которой образующиеся продукты хорошо растворяются в воде:





Проведенные исследования показали возможность получения комбинированных азотно-фосфорных удобрений посредством механохимической активации природных фосфоритов с азотсодержащими веществами, причем введение соединений азота в смесь увеличивает содержание  $P_2O_5$  в форме, пригодной для усвоения растениями.

Таким образом, в результате аналитических исследований опубликованных работ по механоактивации фосфатного сырья можно констатировать, что механоактивация природного фосфатного сырья:

- повышает реакционную способность фосфорита;
- увеличивает содержание растворимых форм  $P_2O_5$ ;
- позволяет снизить содержание фтора;
- открывает перспективы использования активированных природных фосфатов в качестве удобрений.

При этом использование химических реагентов в процессе механохимической активации обусловлено их влиянием, приводящим к улучшению растворимости фосфатов.

Актуальность разработки и внедрения в производство минеральных удобрений механохимической технологии переработки фосфатного сырья требует расширения научных исследований влияния на свойства фосфатных руд добавок различных реагентов в процессе активации, сравнительного анализа и выбора оптимальных способов и режима процесса механоактивации.

### **3.1.2. Химическая активация фосфоритного сырья**

Существуют различные технологические способы химической активации природных фосфатов:

- частичное разложение фосфоритов минеральными кислотами;
- активация фосфоритов солями, способными повышать усвояемость растениями фосфоритной муки.

Химическую активацию фосфоритного сырья производят не полными нормами кислот либо другими химическими веществами кислого характера, но в меньших количествах, чем это требуется для полного разложения фосфорита [319]. В результате этого образуются недоразложенные или частично разложенные фосфаты. Высокая агрохимическая эффективность подобных продуктов, полученных на основе частично разложенных фосфатов, объясняется

тем, что содержащаяся в них нерастворимая часть в процессе кислотного разложения активизируется, что способствует переходу  $P_2O_5$  неусвояемой для растений формы в усвояемую. Отмечается, что непрореагировавшие фосфаты в этом случае существенно различаются по строению от исходных. Их зерна, протравленные кислотой, имеют пористую структуру и по размеру в 15–20 раз меньше первоначальной. Поэтому, хотя они и являются водонерастворимыми, но содержащийся в них фосфор доступен для растений [320, 321].

В работе [322] приведены результаты исследования, в котором фосфоритную муку обрабатывали фосфорной, азотной и соляной кислотами, взятыми в количестве 3,8, 7,6 и 15,2% из природных фосфатов соответственно от массы фосфорита.

Агрохимическая эффективность фосфоритной муки, необработанной и обработанной указанными кислотами, изучалась в сравнении с эффективностью водорастворимых фосфатов. При применении химически активированной фосфоритной муки урожайность по некоторым вариантам полевого опыта увеличилась более чем в два раза по сравнению с применением необработанной фосфоритной муки.

Вопросам кислотной активации фосфатного сырья посвящен ряд работ. Так, в работе [258] к измельченному природному фосфату (размер частиц менее 1 мм) или его смеси с неорганическими и (или) органическими удобрениями добавляют 3–15% воды, а затем при интенсивном перемешивании наливают минеральные кислоты (серную, фосфорную, азотную или их смесь) в количестве, необходимом для разложения до 50% природного фосфата. Горячий продукт охлаждают, сушат или выдерживают на складе в слоях высотой до 20 см.

Наилучшие результаты показали продукты, полученные при обработке фосфоритной муки фосфорной кислотой, при этом эффективность продуктов неполного разложения фосфоритной муки соляной и азотной кислотами была существенно ниже. Оптимальная дозировка фосфорной кислоты для обработки составила 7–8% от массы фосфоритной муки. В результате из фосфоритной муки, обработанной фосфорной кислотой, поглощено почти в два раза больше усвояемого фосфора, чем из фосфоритной муки, не подвергавшейся химической обработке.

В результате взаимодействия с почвой водорастворимый фосфат снижает свою доступность растениям, тогда как химически

обработанная (активированная) малыми количествами кислот фосфоритная мука при этих же условиях становится более эффективной.

Авторами работы [323] приведены результаты исследования фосфоритной муки, частично разложенной фосфорной кислотой. Расчетное количество фосфорной кислоты составило 12,5; 25; 37,5 и 50% от стехиометрической нормы по  $P_2O_5$ , необходимой для производства двойного суперфосфата. Коэффициент использования «доступного»  $P_2O_5$  при 25%-ной доле разложения фосфоритной муки значительно превосходит коэффициент использования  $P_2O_5$  в суперфосфате. Авторы считают, что внесение продуктов частичного разложения фосфоритной муки фосфорной кислотой оказывает одинаковый с суперфосфатом положительный эффект по влиянию на накопление в почве подвижных фосфатов. Если при внесении суперфосфата в почве образуются преимущественно фосфаты полторных оксидов, то внесение необработанной фосфоритной муки способствует накоплению в почве фосфатов кальция. Продукты неполного разложения занимают между ними промежуточное положение. Гранулирование продуктов неполного разложения фосфоритной муки не снижает их эффективности и является полезным с целью улучшения их физико-механических свойств.

Результаты испытаний в условиях стационарного полевого опыта показали, что при сокращении расхода фосфорной кислоты в 4 раза по сравнению со стехиометрическим количеством (необходимым при производстве двойного суперфосфата) получается эффективное фосфорное удобрение, не уступающее двойному суперфосфату. Аналогичные результаты были получены при изучении повышения эффективности Егорьевской фосфоритной муки путем частичного ее разложения разбавленной фосфорной кислотой. Количество используемой кислоты было в 4–5 раз меньше стехиометрической нормы для получения двойного суперфосфата, а по агрохимической эффективности продукт не уступал двойному суперфосфату.

Фосфорнокислотной активации фосфатного сырья посвящен ряд исследований. Так, в способе получения фосфорного удобрения длительного действия [260], включающего размол фосфатного сырья, флотацию, сгущение суспензии, фильтрацию, обработку образовавшегося фосфоритного кека фосфорной кислотой, гранулирование и сушку готового продукта, получен гранулированный активированный фосфорит, содержащий  $P_2O_5$  общ. – 35%;  $P_2O_5$  цитр.р. – 3% и  $P_2O_5$  водн.р. – 13,5%.

В результате частичного разложения фосфорита с помощью фосфорной кислоты получено суперфосфатно-фосфоритное удобрение, или сокращенно суперфос [259]. Процесс его получения осуществляли непрерывным способом в барабанном грануляторе-сушилке (БГС). В качестве исходного сырья служили экстракционная фосфорная кислота (25–26 % $P_2O_5$ ) и флотационный фосфоритный концентрат состава, мас. %:  $P_2O_5$  – 28–29; CaO – 41–43; MgO – 2,0–2,4. Тонкость помола суперфоса отвечала остатку на сите 0,071 мм менее 20%. Норма кислоты составляла 45–50% от стехиометрической дозы для производства двойного суперфосфата. Готовый продукт содержал 37,7–39,7 мас. %  $P_2O_{5\text{общ.}}$ , и 46,4–56,3 отн. % от этого количества было в водорастворимой форме. Преимущество производства суперфоса по сравнению с двойным суперфосфатом состоит в том, что для его получения требуется меньший расход дефицитной серной кислоты (на 20–25%) и появляется возможность применения фосфоритов, малопригодных при использовании их в качестве фосфоритной муки или непригодных для получения экстракционной фосфорной кислоты.

Агрохимическая эффективность суперфоса – продукта неполного разложения фосфорита фосфорной кислотой изучена в работах [256, 259, 324]. Наибольшая отдача от суперфоса с водорастворимостью  $P_2O_5$  50–60% достигнута на дерново-подзолистых и серых почвах, оподзоленных и выщелоченных черноземах. Эффективность удобрения при основном внесении на указанных почвах, по отношению к двойному суперфосфату, составляет 96,6% по усредненным данным полевых опытов. Меньшую эффективность суперфос показал на нейтральных типичных и обыкновенных черноземах, где действие его по сравнению с действием двойного суперфосфата составило 80%. Внесение суперфоса в дозах 15–20 кг/га в качестве удобрения под зерновые культуры на дерново-подзолистых почвах, типичных и обыкновенных черноземах обеспечило прибавку урожая зерна, как и при применении двойного суперфосфата.

Освоение производства суперфоса позволяет продуктивно использовать фосфориты, малоэффективные при непосредственном внесении в почву [256].

За счет частичного разложения фосфатов возможно получение удобрений, называемых аммофосфатами. Процесс их получения основан на разложении природных фосфатов (150–200%) фосфор-

ной кислотой, с последующей нейтрализацией оставшейся кислотности аммиаком, гранулированием и сушкой продукта. Широкие агрохимические испытания аммофосфата показали, что по эффективности он не уступает аммофосу и двойному суперфосфату и может применяться в различных почвенно-климатических зонах под все сельскохозяйственные культуры. Для его получения можно использовать практически любое фосфатное сырье.

Исследованиям вопроса о роли нерастворимых в воде фосфатов в составе концентрированных удобрений посвящены работы [324–326]. Этот вопрос также является актуальным и для процессов кислотной переработки фосфоритов, содержащих значительное количество железа, алюминия и других примесей, образующих нерастворимые в воде фосфаты. Усвояемость  $P_2O_5$  таких соединений растениями неодинакова и, в основном, зависит от pH раствора, из которого они получены, а также от состава фосфатного сырья [327, 328]. Полевые опыты с применением комплексных удобрений, содержащих фосфаты железа и алюминия, показали, что снижение в удобрении содержания водорастворимых фосфатов до 50–60% отн.  $P_2O_5$  не снижает их.

Большое количество исследований посвящено способам активации низкосортных фосфатных руд с использованием солей. Так, в работе [329] показано, что при взаимодействии на фосфоритную муку раствора аммиачной селитры происходит активация природных фосфатов. Сущность активации фосфоритной муки плавом нитрата аммония заключается в разрушении структуры фосфорсодержащего минерала – деформации его кристаллической решетки без разложения, вследствие чего повышается относительное содержание в удобрении усвояемой формы  $P_2O_5$ . Частичное разложение карбоната кальция с выделением газообразных продуктов способствует деформации кристаллической решетки фосфатного минерала [330].

Установлено, что в процессе механохимической активации 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 фторкарбонатапатитов катионов кальция на катионы калия и аммония, а анионов фтора на гидроксил-ионы и хлор-ионы [331].

Гранулированные удобрения, полученные на основе фосфоритной муки, хлорида калия и сульфата аммония не слеживаются [332]. Введение же карбамида в качестве азотсодержащего компонента в смешанное удобрение резко увеличивает его слеживаемость, что со временем приводит к образованию прочных пластичных брикетов. Другие бинарные и тройные гранулированные комплексные удобрения с фосфоритной мукой даже в условиях их хранения при повышенной влажности практически не слеживаются и не комкуются.

Лучшие результаты достигаются при гранулировании фосфоритной муки с сульфатом аммония. Так, усвояемость  $P_2O_5$  (отношение лимоннорастворимой формы  $P_2O_5$  к общему содержанию  $P_2O_5$ ) в бинарных смесях с сернокислым аммонием крупнодисперсной фракции составляет 73–78% против 46–53% с хлоридом калия или карбамидом. Гранулы фосфоритной муки с мочевиной, особенно в присутствии лигнина, очень пластичны и практически не разрушаются. Но даже без связующего прочность самой крупной фракции высокая – около 3 МПа, тройных смесей – 3,3 МПа.

Авторами работы [332] изучена возможность механохимической активации смеси туниССкого фосфорита и сульфата аммония. Ими доказано, что высокая степень превращения неусвояемой части фосфора в усвояемую, которая достигает величины  $P_{2O_{5\text{усв.}}} / P_{2O_{5\text{общ.}}}$ , равной 83,03%. Методом рентгенофазового анализа определены продукты механохимического синтеза:  $Ca_5F(PO_4)_3$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4 - 2CaSO_4$ ,  $(NH_4)_2H_2PO_4$ .

Показано положительное влияние сульфата аммония на эффективность природных фосфатов при их смешении и последующей грануляции [333]. При взаимодействии растворов сульфата и нитрата аммония с фосфоритом месторождения Чулактау, Каратауского фосфоритоносного бассейна Республики Казахстан, как установлено авторами [334], содержание усвояемых фосфатов в удобрении повышается на 38–42% отн. при степени декарбонизации 24–41%.

Разработан способ получения фосфорных удобрений «мокрым» МХА методом [335, 336]. Способ заключается в механохимическом разложении фосфатного сырья в азотсодержащем растворе при соотношении  $N : P_2O_5$ , равном 1 : 0,5–2,5 от рН 5–7 до рН 7–8,5. В качестве азотсодержащего раствора используют растворы мочевины, аммиачной селитры, аммиака или их смеси. С целью получения тройных удобрений в жидкую фазу перед



измельчением добавляют калийную соль (фосфат или хлорид) при соотношении  $N : P_2O_5 : K_2O = 1 : 0,5-2,5 : 0,5-1,5$ . Данный способ позволяет получать суспендированные удобрения, содержащие до 75–85%  $P_2O_5$  в лимоннорастворимой форме.

В работе [337] авторы предполагают, что активирующий агент (аммиачная селитра) может влиять на растворимость фосфорсодержащих соединений железа и алюминия.

Авторами работы [338] показано, что с помощью нитрата мочевины железо и алюминий, содержащие фосфатные минералы, переходят в усвояемую форму.

Предложен способ получения фосфорных удобрений путем сухого измельчения фосфатного сырья в присутствии добавки поверхностно-активных веществ [339]. Недостатком способа является то, что удобрение содержит всего лишь 68%  $P_2O_5$ , растворимого в цитрате аммония.

Описан способ [340] химического обогащения отсеянных фракций кызылкумских фосфоритов с размерами частиц 0,1–0,7 мм. Фосфориты обогащали азотнокислотным раствором нитрата аммония, содержащим 40%  $NH_4NO_3$  и 4%  $HNO_3$  при температуре 80°C в течение 1 ч. Норму свободной  $HNO_3$  брали в стехиометрическом количестве в расчете на  $CO_2$  фосфоритов. При обогащении кызылкумских фосфоритов с размерами частиц 0,1–0,4 мм в раствор извлекается 52%  $MgO$  и ~1%  $P_2O_5$ , что приводит к повышению содержания  $P_2O_5$  в обогащенных фосфоритах на 12 отн. % по сравнению с исходными. При обогащении фосфоритов с более крупными размерами частиц, например 1–5 мм, степень извлечения  $MgO$  в раствор уменьшается от 37,7 до 34,6%, а  $P_2O_5$  увеличивается от 2,49 до 4,93%.

### 3.1.3. Термическая и термохимическая активация фосфоритного сырья

В фосфорной отрасли химической промышленности термическая обработка фосфоритовых руд осуществляется для решения одной или одновременно нескольких следующих задач [252, 341–343]:

– обжиг при температуре 950–1100°C в 12 секционных шахтно-щелевых, во вращающихся барабанных печах либо печах кипящего слоя, обжиговых машинах конвейерного (ОК) и колосникового цепного (ОЦ) типов, агломерационных машинах (АК) с целью

термического разложения карбонатов, удаления углекислоты и химически связанной воды, а также одновременного окускования мелочи класса менее 10 мм с применением в технологическом процессе получения желтого фосфора. При этом в фосфатном материале существенно возрастает содержание  $P_2O_5$  до 10%;

– удаление присутствующих в рудах органических примесей (в результате термической обработки при температуре 300–650°C), затрудняющих химическую и термическую переработку фосфоритов. В результате удаления органических примесей, углекислого газа и кристаллизационной воды содержание  $P_2O_5$  повышается на 2–5%;

– возрастает в результате обжига в 2–2,5 раза хрупкость фосфоритной руды, что позволяет увеличить производительность мельниц и обеспечивает возможность более полного раскрытия сростков без увеличения выхода тонких классов. Тонкоизмельченный материал применяют при химической переработке тонкомолотого материала и окусковании мелочи в виде окатышей крупностью 10–30 мм с целью более полного использования природных сырьевых ресурсов и улучшения экологической обстановки промышленных регионов [252, 342];

– повышение флотуемости фосфорита, что позволяет улучшить селективность процесса флотации и технологические показатели обогащения [344].

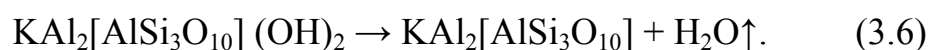
В некоторых странах, например США на предприятиях во Флориде и Северной Каролине, где в основном осуществляется добыча и обогащение фосфоритов, а также производство фосфорных удобрений, обжиг руды применяют для доводки состава фосфоритных концентратов [345]. На Навоийском горно-металлургическом комбинате (Узбекистан) с 2001 г. начато производство обожженного фосфоритного концентрата. Более богатая часть фосфорита Кызылкумского месторождения (с содержанием не ниже 19,5–20,0%  $P_2O_5$ ) после сушки и помола концентрируется до содержания 23–24%  $P_2O_5$  методом сухого обогащения. Затем этот сухой обогащенный концентрат поступает в печное отделение для обжига при температуре 850–900°C. Полученный обожженный фосфоритный концентрат с содержанием 26–27%  $P_2O_5$  направляется для получения аммофоса [341]. Применение кальцинирующего обжига фосфатных руд широко развито также в странах Северной Африки.

Физико-химические превращения, происходящие в минералах при обжиге, а также выделение летучих компонентов существенным образом изменяют качественный и количественный состав и технологические свойства фосфорита. За счет удаления летучих компонентов повышается содержание  $P_2O_5$  в фосфорите. Перекристаллизация фосфатного минерала приводит к повышению почти вдвое скорости измельчения обожженного фосфорита. При помоле обожженного фосфорита достигается более равномерный гранулометрический состав измельченного материала за счет возрастания доли средних фракций, наиболее благоприятных как для обогащения, так и для кислотного вскрытия.

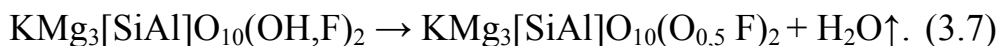
Необходимость предварительной термической активации (термического обогащения) при переработке природных фосфоритов для получения минеральных удобрений возникает и при использовании бедных фосфатных руд, к которым относится фосфоритная мелочь.

Предварительный обжиг руды рекомендуется использовать также при кислотно-термической переработке фосфоритов с высоким содержанием карбонатных примесей [346]. Термическая обработка позволяет улучшить показатели последующей кислотной обработки: увеличивается коэффициент разложения фосфатов, уменьшается расход серной кислоты, повышается скорость фильтрации осажденного фосфогипса, резко уменьшается пенообразование в реакторах, уменьшается влажность фосфогипса и т. д.

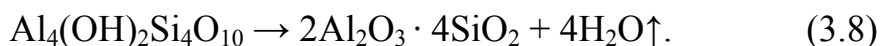
Результаты физико-химических исследований позволили выявить последовательность фазовых превращений в процессе термохимической подготовки фосфорита [347, 348]. В интервале температур 150–400°C в фосфорите протекают процессы дегидратации гидрослюд (мусковита, флогопита), глинистых минералов (каолинита). Процесс дегидратации гидрослюд представлен следующим образом: в структуре мусковита вода находится в виде группы  $(OH)^-$  и располагается в межпакетном пространстве. При нагревании выше температуры 300°C дегидратация мусковита протекает по схеме



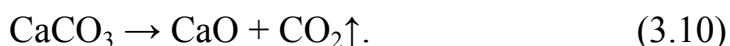
В структуре флогопита находится  $(OH)^-$  в бруситовых слоях (пакетах, состоящих из октаэдрических слоев по типу брусита), и вода удаляется из октаэдрических слоев по схеме



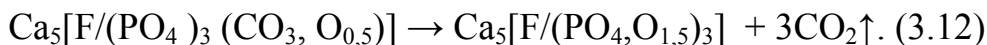
Дегидратация глинистого минерала каолинита происходит по следующей схеме размещения:



Процесс декарбонизация доломита протекает в интервале температур 850–900°C по схеме:



Затем в интервале температур 970–1000°C наблюдается дегидратация гидроксилпатита, и частичное удаление оксида углерода из кристаллической решетки фторкарбонатапатита происходит при температурах 1000–1200°C:



При температуре 1020°C фосфатное вещество частично оплавляется. Обожженные продукты представлены в основном фторапатитом, кварцем, силикатными и оксидными соединениями.

При обжиге мытого фосфоритного концентрата выделяется около 10–12 мас. % летучих (газовых) компонентов, включающих:  $\text{H}_2\text{O}$  (дегидратация минералов),  $\text{CO}_2$  (разложение фосфата, сидерита и кальцита, сгорание органического вещества),  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  (разложение пирита) и частично фтора (разложение фосфата).

В работе [349] при моделировании процесса обжига фосфорита показано, что наиболее сильнодействующими факторами являются температура процесса и продолжительность обжига. С увеличением температуры растет интенсивность процессов диссоциации и твердофазного взаимодействия, существенно возрастает скорость удаления углекислого газа. Так, степень декарбонизации возрастает от 18% при 500°C до 82% при 1020°C [252, 342, 349].

Укрупнение кусков фосфорита от 20 до 60 мм приводит к некоторому понижению степени декарбонизации, что связано с увеличением сопротивления диффузионным процессам.

Термическая обработка фосфоритов, при которой происходит спекание смесей фосфоритов с солями щелочных металлов (содой, смесью сульфата натрия с углем) или сплавление их с кварцитом, со щелочными алюмосиликатами, с силикатами магнезия, приводит

к образованию веществ, называемых термическими фосфатами, в которых  $P_2O_5$  находится в легкоусвояемых растениями цитратно- и лимоннорастворимой формах.

Термофосфаты представляют собой достаточно эффективные сложные фосфорные удобрения, содержащие 18–28% усвояемого растениями  $P_2O_5$ , не гигроскопичны, не слеживаются [350]; их производство по сравнению с производством суперфосфата требует меньших капитальных затрат. Эти удобрения в разных странах имеют различные торговые названия, например: ренания-фосфат, рёхлинг-фосфат, супертотомасин [350].

Кроме того, термофосфаты могут использоваться в качестве полуфабриката при производстве фосфатных кормовых добавок для животных.

По влиянию на прибавку урожая все виды термических фосфатов не уступают суперфосфату при их применении на кислых подзолистых почвах, а на черноземных и сероземных почвах термофосфаты дают несколько меньшую прибавку урожая. Усвояемость термофосфатов в значительной степени зависит от тонкости их помола. Наиболее эффективными являются фракции с дисперсностью частиц 75–105 мкм [351].

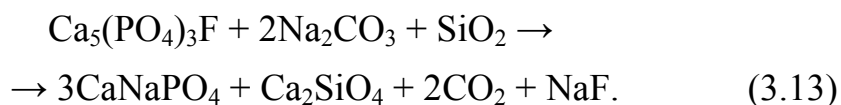
Готовый продукт обжига обычно представляет собой спекшуюся массу фосфатов и силикатов кальция ( $nCaO \cdot mSiO_2$ ). Фосфатное вещество большинства термофосфатов представлено хорошо растворимым в 2%-ной лимонной кислоте ренанитом с формулой  $Na_2O \cdot 2CaO \cdot P_2O_5$  или  $CaNaPO_4$ . В состав термофосфатов входит также ортосиликат кальция  $2CaO \cdot SiO_2$  или  $Ca_2SiO_4$ , образующий твердые растворы с фосфатами кальция и натрия.

Фтор, содержащийся в фосфатном сырье, в основном выделяется в газовую фазу и частично связывается с натрием во фторид натрия. Установление точного фазового состава термофосфатов является сложной задачей, и поэтому в них определяют лишь усвояемую форму фосфора (обычно лимоннорастворимую форму  $P_{2O_{5\text{лр}}}$ ).

Промышленное производство термофосфатов в США, Германии, Франции основано на спекании смеси измельченного фосфатного сырья (фосфориты Кюрасао, североафриканские фосфориты, хибинский апатитовый концентрат), песка и соды во вращающихся печах при 1100–1125°C и последующем охлаждении, дроблении и помоле полученного клинкера до частиц средних размеров 100–150 мкм [351].

Авторы работы [350] считают, что при термической обработке фосфорита, особенно в присутствии химических добавок, происходит разрушение кристаллической решетки апатита с выделением фтористых соединений в газовую фазу и образованием в твердой фазе (прежде всего) трикальцийфосфата  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ . При производстве термофосфатов в качестве щелочных соединений применяют кальцинированную соду с целью перевода пентаоксида фосфора в фосфатном сырье в усвояемую форму.

Процесс образования лимоннорастворимого фосфата при спекании фосфоритов с содой может быть представлен следующей реакцией:



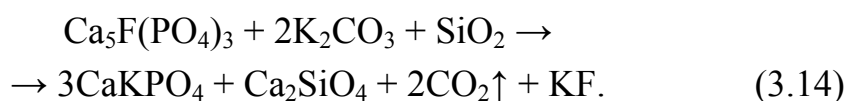
Результаты исследований авторов [352] показывают, что динамика перехода  $\text{P}_2\text{O}_5$  в усвояемую форму при нормах расхода соды, близких к стехиометрической, характеризуется максимальными значениями в процессе обжига фосфата при  $900^\circ\text{C}$ . Однако, если длительность обжига фосфата превышает 60 мин, наблюдается ретроградация  $\text{P}_2\text{O}_5$  и степень перехода в усвояемую форму уменьшается. По мнению авторов, это обусловлено тем, что при обжиге при  $900^\circ\text{C}$  на начальном этапе протекает химическая реакция фосфатного сырья с образованием усвояемых растениями фосфатов кальция. Кроме того, при обжиге происходит изменение в структуре (появление дефектов) кристаллической решетки фосфата кальция. При дальнейшем выдерживании материала при этой температуре происходят дальнейшие изменения в структуре (залечивание дефектности) кристаллической решетки фосфата кальция с переходом пентаоксида фосфора в менее усвояемую форму [350].

Однако необходимо отметить, что присутствие свободных оснований не позволяет использовать термические фосфаты для смешивания с аммиачными удобрениями, поэтому, например в США, где весьма распространены содержащие азот смешанные удобрения, производство всех типов термических фосфатов развивается очень медленно [350].

Представляют значительный научный и практический интерес исследования возможности применения при производстве термофосфатов калийсодержащих реагентов за счет использования поташа в качестве щелочной составляющей.



При использовании поташа вместо кальцинированной соды возможна следующая реакция:



Использование поташа позволяет увеличить более чем в 2 раза степень перехода  $\text{P}_2\text{O}_5$  в усвояемую форму.

В работе [353] приведены результаты исследований по разработке технологии получения комплексных минеральных удобрений на основе морских фосфоритов, в которой предусматривается проведение их термохимической обработки в низкотемпературном режиме при 350–375°C в присутствии активирующей добавки калийной селитры. Процессы активации рекомендуется проводить при 350–375°C, то есть в интервале температур от начала плавления активирующей добавки при 337°C до температуры ее термического разложения при 400°C. Полученные комплексные удобрения растворимы только почвенными кислотами и, в отличие от водорастворимых суперфосфатов, характеризуются долговременностью действия и высокой эффективностью использования.

В России производства термофосфатов были созданы на ряде предприятий с использованием в качестве фосфатного сырья коворского апатита, егорьевского фосфорита или фосфоритов Каратау [351].

#### **3.1.4. Выбор экономически целесообразной технологии для переработки низкокачественной фосфоритной мелочи бассейна Каратау**

Обобщая описанные выше известные методы переработки фосфатного сырья в целях выбора наиболее экономически целесообразной технологии переработки низкокачественной фосфоритной мелочи месторождения Жанатас бассейна Каратау Республики Казахстан, можно отметить следующее.

По результатам изучения процессов флотационного обогащения при подготовке фосфоритного сырья Каратау для химической переработки отмечается низкая эффективность флотации из-за тонкого прораствания фосфатных минералов и микрокристаллов доломита и, как следствие, плохой раскрываемости руды при тонком измельчении, что приводит к низкому выходу целевого концентрата.

Продукты термической обработки фосфоритов в измельченном виде являются хорошими удобрениями, в особенности на кислых почвах. Несмотря на достаточно высокую энергоемкость, термическое разложение щелочными солями считается одним из эффективных методов переработки низкокачественных фосфоритов. А. Б. Бектуровым совместно с сотрудниками Института химии еще в 1950-х годах были выполнены фундаментальные исследования по получению термофосфатов из фосфоритов бассейна Каратау ( $P_2O_{5\text{общ.}} \approx 20\%$ ). При оптимальной температуре 900–1000°C в присутствии  $Na_2CO_3$  фосфатная часть практически полностью переходит в усвояемую растениями форму. Активные исследования по разработке физико-химических и технологических основ получения термических фосфатов проводились в Институте химических наук НАН Республики Казахстан и в последующие годы.

Представленные в работе [354] результаты исследований процессов сернокислотной переработки низкокачественного фосфоритного сырья Каратау в ЭФК характеризуются невысоким выходом  $P_2O_5$  в конечный продукт (92–93%) и получением слабой кислоты (20–22%  $P_2O_5$ ).

На основании исследований физико-химических особенностей процесса разложения фосфатного сырья бассейна Каратау фосфорной кислотой разработано несколько методов получения двойного суперфосфата. Так, например, при поточном способе получения двойного суперфосфата, при всех имеющихся преимуществах, исключается применение бедных фосфоритов вследствие невозможности получения из них кондиционного удобрения. Как показано выше во 2 главе, фосфориты бассейна Каратау характеризуются значительным содержанием соединений магния: доломита  $CaMg(CO_3)_2$ , силикатов магния (талько  $Mg(OH)_2Si_4O_{10}$ , серпентин  $Mg_3(OH)_4Si_2O_5$ ), смешанных силикатов магния и кальция (тремолит  $Ca_2Mg(OH)_2(Si_4O_{11})_2$ , диопсид  $CaMg(SiO_3)_2$ , и алюмосиликат-хлорит  $(Mg_xFe_{1-x}^{2+})_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$ ).

Выполненные учеными в 1960-х – 1970-х годах обширные исследования процессов переработки фосфоритов бассейна Каратау выявили следующие особенности: переход  $MgO$  в хорошо растворимые соединения  $MgSO_4 \cdot nH_2O$  и  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$  при взаимодействии компонентов фосфатного сырья с  $H_2SO_4$  и  $H_3PO_4$  сильно изменяет реологические свойства суспензий, в отличие от аналогичных соединений кальция в жидкой фазе. Образующиеся, со-

гласно уравнениям реакций, гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и монокальцийфосфат  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  или  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , создают при камерном осуществлении процесса загустевшую и схватывающуюся массу – «кек», или «пирог», в то время как аналогичные магниевые соединения не образуют схватывающегося «кека», что затрудняет проведение процессов получения простого и двойного суперфосфатов.

По данным авторов работы [355], вследствие низкого качества фосфоритов бассейна Каратау степень их разложения в суперфосфатной камере составляет всего 70–73%.

В случае применения доломитизированного фосфоритного сырья бассейна Каратау при производстве двойного суперфосфата можно использовать фосфориты с массовым соотношением  $\text{MgO} / \text{P}_2\text{O}_5$  не более 0,06. Образование фосфатов железа вызывает ретроградацию  $\text{P}_2\text{O}_5$ , поэтому в фосфоритном сырье ограничивается массовое отношение  $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{P}_2\text{O}_5$ , которое не должно превышать 0,08.

Таким образом, применение для фосфорнокислотной переработки бедных фосфоритов при получении двойного суперфосфата весьма ограничивается. Однако, наряду с этим, отмечается повышенная реакционная способность фосфоритов, обусловленная особенностями его минералогического состава и физико-химической структуры в сравнении с апатитом.

При производстве экстракционной фосфорной кислоты соединения магния, железа и алюминия, присутствующие в составе фосфоритного сырья, взаимодействуя с фосфорной кислотой, негативно влияют на вскрытие фосфатного вещества. Они ухудшают фильтрующую способность сульфата кальция и увеличивают захват  $\text{P}_2\text{O}_5$  в его кристаллическую решетку. Кроме того, присутствие в фосфорной кислоте соединений магния препятствует благоприятному проведению процесса ее упарки, так как при этом повышается вязкость, что приводит к загустеванию кислоты. Низкое качество фосфорной кислоты, в свою очередь, в процессе аммонизации приводит к получению низкосортного аммофоса [81, 356].

Использование солянокислотного способа переработки фосфоритного сырья в производстве фосфорсодержащих удобрений ограничено следующими причинами: недостаточностью исследований по установлению возможностей солянокислотного метода; образованием значительных отходов  $\text{CaCl}_2$  при преципитировании солянокислых растворов; относительно высокой летучестью

хлористого водорода  $\text{HCl}$  при температурах выше  $50^\circ\text{C}$ ; повышенной агрессивностью сред, содержащих  $\text{HCl}$ .

Анализ и обобщение данных по обогащению и переработке фосфоритного сырья различных месторождений Каратауского бассейна, приведенных в работах [141, 357], указывают на то, что вследствие особенностей химического состава и минералогическо-петрографических характеристик с экономической точки зрения не представляется целесообразным рекомендовать фосфоритную руду для обогащения каким-либо традиционными промышленным методом из-за образования большого количества отходов. Существующие и разрабатываемые в настоящее время физические методы обогащения фосфоритного сырья для удовлетворения требований фосфорной промышленности связаны с потерями до 30–40%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , а также с увеличением себестоимости обогащенного сырья в 3–4 раза. В свое время на комбинате «Каратау» фосфатное сырье для кислотной переработки производилось как путем сухого помола высококачественных фосфоритных руд, так и путем обогащения рядовых фосфоритных руд. При этом в работе [358] отмечается, что из фосфоритной руды со средним содержанием 23,3%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 3,6%  $\text{MgO}$  при существующих методах обогащения получали флотационный концентрат, содержащий не более 27,9%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и не менее 2,4%  $\text{MgO}$ . Кроме того, обогащение фосфоритной руды различных месторождений бассейна Каратау является весьма дорогостоящим процессом и влечет за собой значительные потери фосфатного сырья. Необходимо отметить, что товарное извлечение  $\text{P}_2\text{O}_5$  во флотационный концентрат не превышает 63–65% и, следовательно, при обогащении теряется до 35% фосфатного вещества. В результате себестоимость 1 т  $\text{P}_2\text{O}_5$  во флотационном концентрате в 2,5–3 раза больше, чем в фосфоритной муке сухого помола из исходной руды.

В работе [359] для фосфоритного сырья Каратау более эффективными методами определены термическое (термическая декарбонизация) и химическое обогащение (селективное растворение карбонатов в растворах некоторых кислот или солей).

По мнению авторов [360], наиболее эффективной, с точки зрения качества получаемого концентрата, является технология обогащения мытого фосфоритного концентрата с применением обжига, что приводит к изменению состава и свойств практически всех минералов, слагающих фосфориты.

Авторами работы [361] показано, что в результате термообработки (без химических добавок) природных фосфоритов при температуре 900–1000°C общее содержание пентаоксида фосфора в них несколько повышается за счет выгорания органических примесей, разложения карбонатов, гидроксидов и т. д.). В процессе предварительной высокотемпературной обработки фосфоритной руды происходят значительные изменения химического и гранулометрического состава, физико-химических свойств фосфорита [342, 343, 357].

Установлено, что при высокотемпературном обжиге кускового фосфорита класса 5–40 мм во вращающейся печи газообразным теплоносителем с температурой до 1200°C и более обеспечивается степень декарбонизации фосфоритного сырья свыше 90% [342, 343, 357].

Авторы работ [342, 343, 357] отмечают, что в указанном режиме термической обработки фосфоритного сырья образуется более 15% некондиционной мелочи обожженного фосфорита класса менее 5 мм.

В процессе термической обработки фосфоритного сырья в качестве теплоносителя используются продукты сгорания природного газа. По известной технологии кусковой фосфорит в процессе термической обработки последовательно проходит стадию сушки, стадию обжига при температуре газа-теплоносителя 1000–1100°C под слоем материала, затем стадии выдержки и выравнивания температуры в слое материала при пересыпке с решетки зоны обжига на решетку зоны охлаждения материала. При этом усредненные значения температуры обожженного фосфорита должны составлять не ниже 800°C. Затем, после выравнивания температуры, обожженный материал поступает в зону охлаждения, где потоком холодного воздуха охлаждается до температуры ~250°C. Авторы работы [362] отмечают, что на практике из-за конструктивных недоработок зоны охлаждения секционной шахтной целевой печи термическая обработка кускового фосфорита производится при разбросе температуры газа-теплоносителя по зоне обжига 500–800°C, при этом обжиговые печи предназначены для термообработки материала до 1200°C.

Отмечается, что в результате декарбонизирующего обжига карбонатных фосфоритных руд Каратау происходит образование свободных оксидов CaO и MgO, которые способны при гидратации

и карбонизации привести к резкому снижению прочности кусков фосфорита, а иногда превращают их в пыль [363–365].

В целях вовлечения фосфоритной мелочи в промышленную переработку на предприятиях фосфорной промышленности, использующих кусковой фосфорит, были установлены агрегаты окомкования фосфоритной мелочи с получением обожженных окатышей. Процесс обжига предусмотрен на обжиговых машинах типа ОЦ с колосниковой решеткой. При этом одновременно с обжигом кусковой руды, загружаемой непосредственно на решетку, осуществляют обжиг сырых окатышей, укладываемых верхним слоем обжигающего шихтового материала. Обжиг протекает при температуре порядка 900–1000°C. Загруженный на решетку обжигаемый материал последовательно проходит зону сушки, обжига, выдержки для выравнивания температуры слоев и охлаждения. Обожженный материал после зоны выдержки перегружается на решетку в зону охлаждения, где охлаждается просасываемым холодным воздухом. Затем обожженный материал подается для отсева на грохоты, откуда фракция класса 5–50 мм направляется в шихтоподготовительное отделение печного цеха, а мелочь отсева класса 0–5 мм подается на совместный размол с рудной фосфоритной мелочью и повторную грануляцию в фосфоритные окатыши. Для решения эколого-экономических проблем промышленных регионов горно-добывающей и фосфорной подотрасли авторами работ в 1984–1990 г. были разработаны технологии и внедрены на бывшем Чимкентском ПО «Фосфор» с фактическим экономическим эффектом более 4,5 млн руб. (в ценах до 1990 г.). Это позволило резко сократить объемы отходов фосфатно-кремнистого сырья и мелочи металлургического кокса класса менее 5 мм путем применения совместной грануляции предварительно смешанных тонкоизмельченного твердого топлива с мелочью фосфорита с последующим обжигом окатышей в обжиговых машинах типа ОЦ [366, 367] и окомкованием фосфатно-кремнистой мелочи во вращающейся барабанной печи при температурах более 1200°C [368, 369].

Авторами [366, 367] установлено, что в процессе обжига окатышей, содержащих твердое топливо, при температурах более 600–650°C за счет наличия углерода кокса начинается его загорание и подъем температуры до 1200°C и выше. Это позволяет достигнуть степени декарбонизации фосфоритных гранул более 95% и получить оплавленную светлую их поверхность, составляющую



около 50–60%, содержащую до 0,1% углерода, за счет диффузии кислорода воздуха внутрь окатышей. Внутренний темный слой гранул содержит в своем составе исходное количество углерода кокса, что объясняется непроницанием кислорода воздуха во внутреннюю часть гранул из-за наличия жидкофазной эвтектики. Это позволило снизить расход металлургического кокса на 15–20% от требуемых показателей технологического регламента. Кроме того, позволило сократить на 50% и более расход природного газа на процесс термической обработки кускового фосфорита, расположенного под углеродсодержащими окатышами, и достигнуть степени их декарбонизации до 90% и более.

При применении технологии окомкования фосфатно-кремнистой мелочи во вращающейся барабанной печи при температурах более 1200°C, в зависимости от физико-химических свойств и наличия примесей, процесс протекал по принципу «снежного кома», за счет налипания на поверхность так называемых зародышей оплавленных частиц фосфатно-кремнистого материала. Полученный окомкованный материал имел 100%-ную степень декарбонизации, а мелочь класса менее 3 мм – оплавленную поверхность и не содержал пыли, что позволило утилизировать образующиеся в процессе подготовки сырьевых ресурсов мелочи фосфорита и кварцита в виде полупродукта для получения желтого фосфора [368, 369].

Однако, вследствие ликвидации предприятия АО «Шымкент фосфор», проблема эффективной переработки фосфоритной мелочи остается актуальной.

В связи с этим задача экономически эффективного использования фосфоритной мелочи класса менее 10 мм решается путем ее агломерации в смеси с отсевами металлургического кокса на технологических линиях с агломерационными машинами типа АК, а проблема переработки накопившихся на площадках складирования отходов забалансовых руд, некондиционных по химическому составу, все еще является весьма актуальной.

На основании аналитического обзора методов переработки низкосортного фосфатного сырья, выполненного в настоящей главе, можно утверждать, что наиболее целесообразным является получение комплексных минеральных и органоминеральных смешанных гранулированных удобрений (тукосмесей) на основе фосфоритной муки, подвергшейся механохимической активации, с использованием традиционных, наиболее доступных для каждого конкретного производителя азот- и калийсодержащих компонентов.

Тукосмеси – комплексные удобрения, производимые по индивидуальным заказам агрокомпаниями – еще не успели завоевывать должную популярность у аграриев Казахстана, Беларуси и других стран СНГ. Отсутствие возможности проведения качественного анализа почвы, без которого тукосмеси покупать почти бессмысленно, ставят аграриев в тупиковое состояние, на которое оказывает влияние неприемлемая цена удобрения. По мнению производителей тукосмесей, будущее именно за этими удобрениями, так как, комбинируя их состав, можно подобрать оптимальную композицию для любых угодий. Это позволяет увеличить урожайность в несколько раз, а также повысить устойчивость растений к климатическим условиям. Мировой опыт показывает, что из-за неправильной культуры внесения удобрений в почву до 30% их не используются растениями и представляют собой балласт. Агрохимиками установлено, что наибольшая эффективность поликомпонентных удобрений проявляется в том случае, когда они сбалансированы по элементом питания (N, P, K) и вносятся в почву при оптимальном соотношении на основе картограммы конкретного поля под определенную сельскохозяйственную культуру. Технологические тукосмеси по стоимости элементов питания и их внесения в почву посевных полей не превышают стоимости отдельно завезенных и адекватно внесенных простых удобрений, на основании чего имеют перспективу развития.

В настоящее время сельскохозяйственные производства Республики Казахстан и ряда стран СНГ переходят в частные руки, поэтому эффективность затраченных средств на удобрение стала более значима.

Так, несмотря на небольшой объем продаж, производство и потребление тукосмесей в России [370], многие специалисты оценивали внутреннюю реализацию в 2017 г. в 120–150 тыс. т. Кроме того, применение тукосмесей с микроэлементами приводит к повышению эффективности растениеводства на 20–30%.

Среди мировых лидеров производства тукосмесей компании Kemira, Kargel, Arvi, Masarik. В мировой практике применение тукосмесей насчитывает уже более 60 лет. Так, например, в Германии и Голландии от 40 до 60% от всех удобрений приходится на тукосмеси, в США – 70–80%, в странах Европы 10–15%, Прибалтийских государствах 15–20%, а в Украине – 10%.

Ассортимент производимых тукосмесей весьма разнообразен, и в странах Западной Европы он насчитывает десятки сортов, а в США эта цифра составляет более 3000, но наиболее распространенными сортами являются всего лишь десятки сортов смешанных удобрений. По данным [19], за десять лет (с 2007 по 2017 г.) количество марок комплексных удобрений, поставляемых на экспорт ОАО «Гомельский химический завод», выросло с 6 до 34.

Основными конкурентными преимуществами смешанных удобрений являются следующие:

- смеси содержат элементы питания в легкодоступной форме и количествах, которые диктуют климатические условия и биологические особенности сельскохозяйственных культур, имеют хорошие физические и химические свойства, а также они экологически безопасны;

- широкий выбор разнообразных соотношений питательных элементов позволяет обеспечить оптимальное питание в зависимости от свойств почвы, запланированного урожая, особенностей культуры;

- усвояемость фосфора в тукосмесях почти в 2 раза выше в сравнении с суперфосфатом;

- расходы на доставку и внесение смесей в сравнении с простыми удобрениями уменьшаются в 2–3 раза при одновременном снижении механической нагрузки на почву за счет снижения частоты прохода техники;

- общая экономия средств при использовании технологических смесей может составлять до 50%;

- цена единицы действующего вещества в тукосмесях на 20–30% ниже в сравнении с односторонними удобрениями;

- высокая концентрация макроэлементов, низкая гигроскопичность и слеживаемость, хорошая рассыпчатость.

На сегодняшний день цена тукосмеси в Российской Федерации колеблется в пределах 12–16 тыс. руб., или 55–85 тыс. тенге за тонну, а в Республике Казахстан цена 1 т. сложно-смешанных удобрений составляет от 50 до 60 тыс. тенге. Поэтому перспектива развития тукосмесей в Республике Казахстан, а в особенности тукосмесей с микроэлементами, несомненна. Это и являлось целью исследований по получению тукосмесей, содержащих микроэлементы и влагоудерживающие вещества, бескислотным способом.



### **3.2. Получение поликомпонентных минеральных удобрений пролонгированного действия с применением техногенных отходов методом тукосмешения**

В настоящей подглаве рассмотрены результаты исследования технологии получения новых форм сложно-смешанных удобрений на основе техногенных отходов: фосфоритной мелочи, пыли циклонов и электрофильтров производства фосфора, вскрышной породы добычи, бурого угля и вермикулита, а также результаты апробации разработанной технологии на опытно-промышленной установке и данные агрохимических испытаний нового вида поликомпонентного минерального удобрения пролонгированного действия «ЖАМБ-70».

#### **3.2.1. Фазовый состав и физико-химические свойства исходных материалов для приготовления тукосмесей**

Для условий Южного Казахстана, как отмечено в главе 2, перспективным направлением развития производств комплексных фосфорсодержащих удобрений является разработка новых форм тукосмесей с использованием в качестве основного сырья техногенных отходов производства желтого фосфора, а также добычи угля (вскрышной породы, образующейся при добыче бурого угля) и вермикулита.

Производство желтого фосфора сопряжено с образованием значительных количеств твердых, жидких и газообразных отходов при подготовке сырья к технологическому переделу и электровозгонке желтого фосфора.

В процессе добычи фосфоритной руды на горно-промышленных комплексах сырьевой материал подвергается классификации по содержанию  $P_2O_5$  на две основные категории:

- сырье, содержащие 24,5%  $P_2O_5$  и более, для переработки на экстракционную фосфорную кислоту химическим способом;
- сырье, содержащее не менее 19–20%  $P_2O_5$ , для переработки соединения фосфора электротермическим методом.

В технологии подготовки сырьевых материалов на фосфор-производящем заводе освоен метод агломерации фосфорсодержащего материала класса 0–10 мм с применением при качестве дополнительной тепловой энергии отсевов металлургического кокса в определенном соотношении к фосфатному сырью. В процессах агломерации и подготовки охлажденного фосфоритного агломерата образуются твердые отходы фосфатно-карбонатно-кремнистого сырья в виде пыли циклонов и электрофильтров, в процессе дробления и сортировки агломерата, а также третичного возврата агломерата (фосфоритной мелочи), образующегося в ходе его контрольного грохочения с отсевом мелочи перед составлением компонентов шихтовых материалов, для их переработки на желтый фосфор в руднотермических печах типа РКЗ-80-Ф-М-1.

Поэтому в качестве основного фосфорсодержащего сырья для производства тукосмеси предложено применение фосфоритной мелочи, пыли циклонов и электрофильтров, прошедших термическую обработку при температурах более 700°C и имеющих более качественные показатели по  $P_2O_5$  в сравнении с природным фосфоритным сырьем.

Помимо фосфора в составе фосфоритной мелочи месторождений Жанатас и Чулактау, а также пыли циклонов агломерационного производства, образующейся на Ново-Джамбулском фосфорном заводе, разработанное сложно-смешанное удобрение содержит в своем составе гуматы и микроэлементы на основе отходов добычи бурых углей Ленгерского месторождения (внутренние вскрышные породы), влагоудерживающий компонент на основе вспученного вермикулита месторождения Куланды, калийные соли, при необходимости, азот- и серосодержащие добавки (по требованию потребителей продукции).

Результаты анализа химических составов и свойств углеродсодержащего сырья (бурых углей и вскрышных пород угледобычи) представлены в подглаве 2.3, вермикулита – в подглаве 2.4 настоящей монографии.

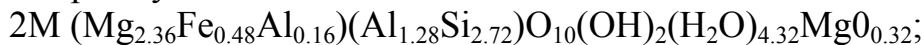
Рентгенофазовый анализ сырьевых материалов проведен в Центре физико-химических методов исследования БГТУ (г. Минск) на

рентгеновском дифрактометре Bruker AXS (Германия) на  $\text{CaK}_\alpha$ -излучении при напряжении 40 кВ и силе тока 40 мА, интервал охвата углов  $5\text{--}80^\circ$  при шаге записи  $0,1^\circ$  и скорости записи 2 с/шаг. Расшифровка рентгенограмм производилась в автоматическом режиме с помощью программного комплекса EVA.

Установлено, что основные кристаллические фазы мелочи фосфоритов Жанатас и Чулактау составляют: фторапатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , гидроксилапатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , франколит  $\text{CaF}(\text{Ca}, \text{C})_4[(\text{P}, \text{C})(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_4]_3$ , кварц  $\alpha\text{-SiO}_2$  и доломит  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ .

Основными кристаллическими фазами необожженного вермикулита являются:

– вермикулит:

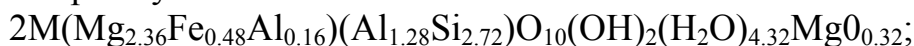


– алюмосиликаты кальция:



Основные кристаллические фазы вермикулита обожженного:

– вермикулит:



– алюмосиликат кальция:



Основные кристаллические фазы внутренних вскрышных пород углей Ленгерского месторождения представляют: кварц  $\alpha\text{-SiO}_2$  и кальцит  $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ .

Анализ пыли циклонов показал, что основными кристаллическими фазами являются: фторапатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , гидроксилапатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , кварц  $\alpha\text{-SiO}_2$ , доломит  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  и периклаз  $\text{MgO}$ .

Основную кристаллическую фазу бурого угля составляет кварц  $\alpha\text{-SiO}_2$ .

Термогравиметрические испытания образцов фосфоритной мелочи месторождений Жанатас и Чулактау, а также пыли циклонов агломерационного производства проведены в Центре ФХМИ БГТУ (г. Минск) на оборудовании для исследования TGA/DSC1 METTLER TOLEDO (Швейцария) – устройстве совмещенного термографического анализа с дифференциальной сканирующей калориметрией, предназначенном для измерения термодинамических характеристик (теплоты и температуры фазовых переходов и физико-химических реакций), а также регистрации изменения массы твердых и порошкообразных материалов в диапазоне температур от  $25$  до  $1000^\circ\text{C}$ .



Анализ термограмм пыли циклонов и электрофильтров процесса агломерации, представленных на рис. 3.1, 3.2, позволил сделать вывод о том, что на них отсутствуют эндотермические эффекты, соответствующие удалению конституционной влаги, выделению летучих веществ и образованию новых эвтектических систем по глубокой декарбонизации, переходам материалов из одной фазы в другую и т. д.

Расшифровка термограмм образцов позволила установить следующее.

Фосфоритная мелочь (Жанатас):

эндоэффекты: 1-й – 123,4°C; 2-й – 274,4°C; 3-й – 771,6°C.

Фосфоритная мелочь (Чулактай):

эндоэффекты: 1-й – 119,2°C; 2-й – 274,3°C; 3-й – 771,5°C.

Пыль циклонов агломерационного производства:

эндоэффекты: 1-й – 90,7°C; 2-й – 173,8°C; 3-й – 653,4°C; 4-й – 917°C.

В исследуемых образцах 1-й эффект обусловлен потерей ~0,2% влаги, физически связанной с поверхностью образца, 2-й – 0,2% влаги, химически связанной с поверхностью образца, 3-й – разложением карбоната (доломита).

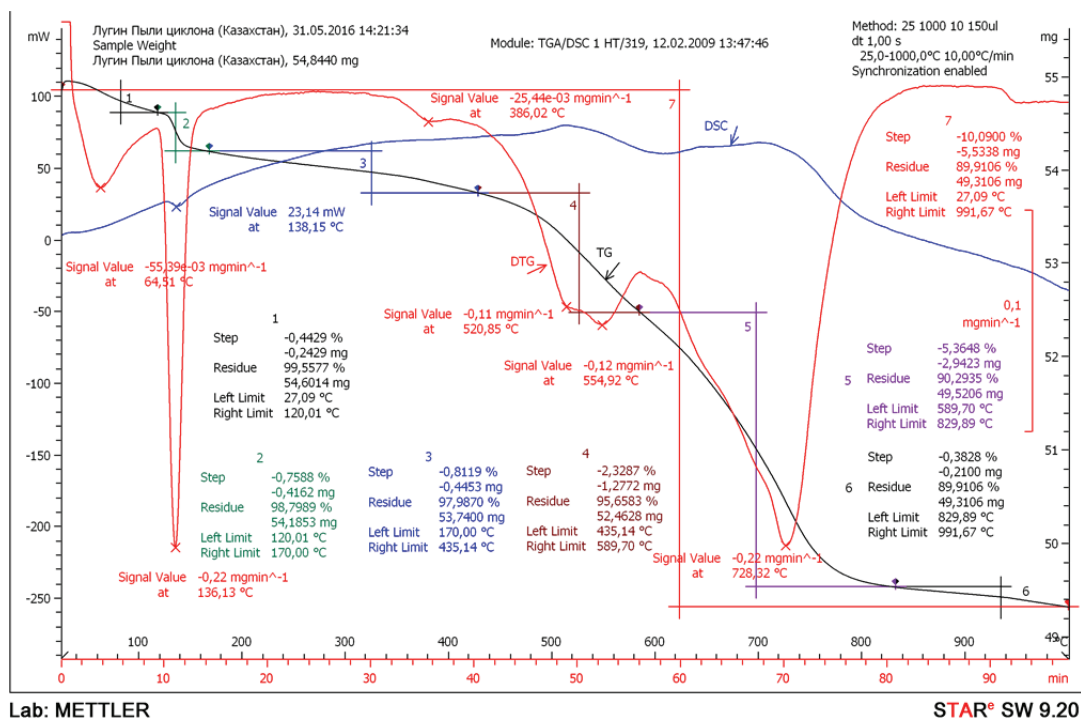


Рис. 3.1. Термограмма пыли циклонов аглопроизводства

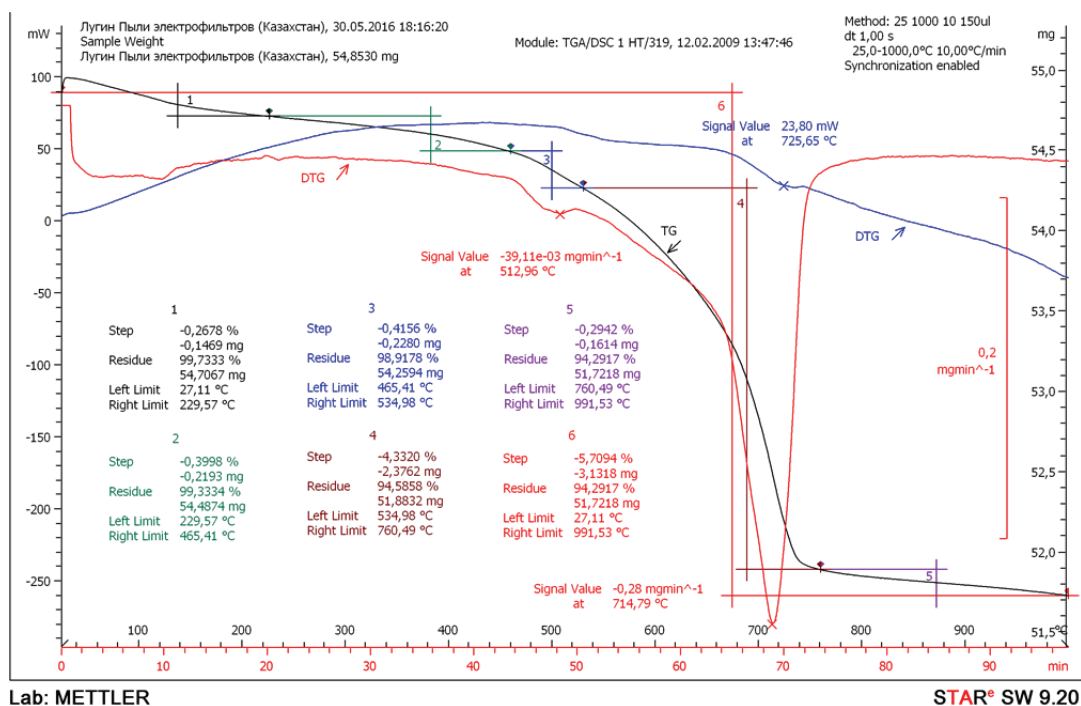


Рис. 3.2. Термограмма пыли электрофильтров аглопроизводства

Результаты термографических исследований пыли циклонов и электрофильтров показывают, что в сравнении с термограммой природного фосфорита все кривые имеют более сглаженный вид без промежуточных минимальных и максимальных пиковых значений. Это может быть объяснено изменениями, прошедшими в фосфорсодержащих материалах на стадии термической обработки.

В ряде работ Института металлургии и обогащения (г. Алматы) и Центрально-научной исследовательской лаборатории ПО «Каратау» (г. Каратау) детально описаны результаты исследований по определению составов фосфоритов различных месторождений. Однако в научных работах указанных институтов и лабораторий, а также выполненных ранее работах Н. А. Мирошникова, касающихся исследований по окомкованию фосфатно-кремнистой мелочи во вращающихся барабанных печах, и К. Т. Жантасова по совместной грануляции фосфоритной мелочи с коксовой, отсутствовали сведения об изменении содержания различных форм фосфора, в частности водорастворимой, усвояемой и лимоннорастворимой, при нагревании фосфатного сырья в интервале температур 500–1100°C.

На основании вышеизложенного авторами монографии выполнены исследования по изучению изменения содержания раз-

личных форм  $P_2O_5$  в природном фосфорите месторождения Жанатас при нагревании.

Результаты исследований приведены в табл. 3.1, 3.2 и на рис. 3.3.

Таблица 3.1

**Усредненный химический состав фосфатного сырья**

| Вид фосфатного сырья                  | Содержание компонентов, в мас. % |        |       |       |           |           |         |         |
|---------------------------------------|----------------------------------|--------|-------|-------|-----------|-----------|---------|---------|
|                                       | $P_2O_5$                         | $H_2O$ | $CaO$ | $MgO$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | $CO_2$  | ППП     |
| Фосфорит месторождения Жанатас        | 23,02                            | 26,04  | 34,3  | 1,9   | 1,56      | 1,36      | 5,08    | 8,3     |
| Пыль циклонов аглопро-изводства       | 20,16                            | 27,74  | 30,74 | 2,15  | 1,8       | 2,8       | Не обн. | Не обн. |
| Пыль электрофильтров аглопроизводства | 18,71                            | 28,34  | 30,67 | 2,42  | 1,81      | 2,37      | Не обн. | Не обн. |

Анализ табл. 3.1 показывает, что содержание  $P_2O_5$  в шихтовых материалах составляет от 18,7 до 23,02%. Кроме того, сопоставление химического состава фосфоритной мелочи перед агломерацией и пыли циклонов и электрофильтров показывает, что содержание  $CO_2$  в отходах аглопроизводства, прошедших термообработку, находится в следовых количествах, что представляется закономерным.

Содержание усвояемых форм фосфора в природном фосфорите месторождения Жанатас, по данным анализов проб (табл. 3.2), колеблется от 50 до 60% от его общего содержания фосфора.

Таблица 3.2

**Содержание различных форм пентаоксида фосфора в природном фосфорите месторождения Жанатас**

| Содержание массовых долей, % |               |                                              |                     |                                  |
|------------------------------|---------------|----------------------------------------------|---------------------|----------------------------------|
| Номер пробы                  | $P_2O_5$ общ. | $P_2O_5$ усв.,<br>извлечение<br>с трилоном Б | $P_2O_5$ водораств. | $P_2O_5$ усв. лимоннорастворимая |
| 1                            | 15,9          | 6,9                                          | 2,4                 | 4,2                              |
| 2                            | 15,3          | 7,6                                          | 1,9                 | 3,8                              |
| 3                            | 15,6          | 7,6                                          | 1,1                 | 5,1                              |
| 4                            | 14,8          | 7,1                                          | 1,2                 | 4,5                              |
| 5                            | 13,4          | 8,5                                          | 0,7                 | 3,1                              |
| 6                            | 13,6          | 7,3                                          | 2,6                 | 3,9                              |

Окончание табл. 3.2

| Содержание массовых долей, % |               |                                              |                     |                                  |
|------------------------------|---------------|----------------------------------------------|---------------------|----------------------------------|
| Номер пробы                  | $P_2O_5$ общ. | $P_2O_5$ усв.,<br>извлечение<br>с трилоном Б | $P_2O_5$ водораств. | $P_2O_5$ усв. лимоннорастворимая |
| 7                            | 13,5          | 7,8                                          | 1,7                 | 3,7                              |
| 8                            | 15,9          | 7,1                                          | 1,8                 | 4,5                              |
| 9                            | 15,4          | 7,9                                          | 1,5                 | 4,1                              |
| 10                           | 14,7          | 7,3                                          | 2,1                 | 3,3                              |
| Среднее                      | 14,80         | 7,51                                         | 1,70                | 4,02                             |

Как показано на рис. 3.3, с увеличением температуры обжига происходит изменение всех трех форм фосфора. Можно предположить, что это связано с удалением влаги и некоторых летучих соединений. Причем возрастание содержания лимоннорастворимой формы  $P_2O_5$  с увеличением температуры происходит более значительно, в сравнении с усвояемой формой  $P_2O_5$ , определенной с использованием трилона Б.

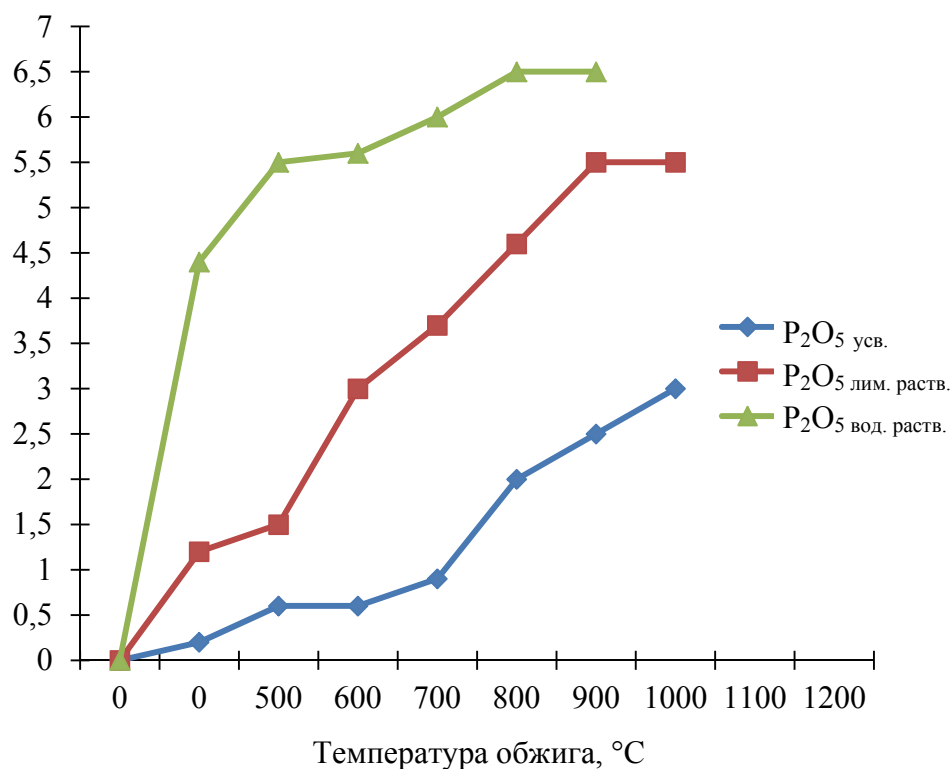


Рис. 3.3. Зависимость изменения содержания различных форм пентаоксида фосфора в природном фосфорите месторождения Жанатас от температуры обжига

В области температур от 700–800°C до 1100°C происходит значительное возрастание содержания всех трех форм  $P_2O_5$  до максимальных значений. Это также может быть объяснено интенсивным выделением из структуры фосфатного вещества  $CO_2$ , фтора, серы, а также разложением органических соединений.

### **3.2.2. Опытно-промышленные испытания производства поликомпонентного минерального удобрения «ЖАМБ-70»**

С учетом приведенных выше данных о существенном возрастании содержания усвояемых и водорастворимых форм фосфора в процессе обжига природных фосфатных материалов, в качестве сырьевых материалов при получении удобрения «ЖАМБ-70» были использованы: фосфоритная мелочь третичного возврата, пыль циклонов и электрофильтров, отобранная в отделении агломерации после агломерационной машины АКМ-312, обожженные при 800–900°C.

Анализ исходных шихтовых материалов и готовой продукции выполняли в аккредитованной лаборатории «Сапа» ЮКГУ имени М. Ауэзова.

Готовым продуктом опытного производства является сложно-смешанное минеральное удобрение пролонгированного действия «ЖАМБ-70», содержащее помимо основных питательных элементов дополнительно гуматы, влагоудерживающий компонент и микроэлементы на основе внутренних вскрышных пород и отходов производства фосфатного агломерата.

Химические составы шихтовых материалов для получения сложно-смешанных удобрений пролонгированного действия приведены в табл. 3.3.

Основными технологическими процессами получения сложно-смешанного поликомпонентного минерального удобрения пролонгированного действия «ЖАМБ-70», содержащего гумат и влагоудерживающий материал, являются:

- 1) смешение с последующей механохимической активацией шихты;
- 2) термообработка активированной шихты.

Принципиальная технологическая схема разработанного процесса представлена на рис. 3.4.

Таблица 3.3

Усредненный химический состав шихтовых материалов

| Наименование компонента            | Содержание основных компонентов (%) |      |           |         |                      |                        |                   |       |      |                                          |                                    |                                             |
|------------------------------------|-------------------------------------|------|-----------|---------|----------------------|------------------------|-------------------|-------|------|------------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------------|
|                                    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> общ.  | H. O | CaO / Ca  | MgO     | K <sub>2</sub> O / K | Na <sub>2</sub> O / Na | S <sub>общ.</sub> | C св. | F    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> водораств. | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> усв. | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> лимоннораств. |
| Третичный возврат аглопризводства  | 22,3                                | 28,4 | 34,2/24,4 | 1,9     | 12,6/5,2             | 5,1/1,9                | 0,25              | 0,9   | 0,8  | 1,61                                     | 2,03                               | 2,15                                        |
| Пыль циклона аглопризводства       | 21,0                                | 30,4 | 21,4/15,3 | 4,6     | 12,8/5,3             | 4,9/1,8                | 0,74              | 5,6   | 0,9  | Не опр.                                  | Не опр.                            | Не опр.                                     |
| Пыль электрофилтра аглопризводства | 20,7                                | 28,4 | Не опр.   | Не опр. | 14,4/6,0             | 5,4/2,0                | 0,35              | 2,2   | 0,7  | Не опр.                                  | —                                  | Не опр.                                     |
| Вермикулит обогащенный             | Не отм.                             | 42,5 | 3,6/2,6   | Не опр. | 38,7/16,1            | 7,5/2,8                | —                 | —     | —    | —                                        | —                                  | —                                           |
| Внутренние вскрышные породы        | —                                   | —    | —         | —       | —                    | —                      | —                 | 17,9  | 0,07 | —                                        | —                                  | —                                           |
| Бурый уголь                        | —                                   | —    | —         | —       | —                    | —                      | —                 | 67,9  | —    | —                                        | —                                  | —                                           |



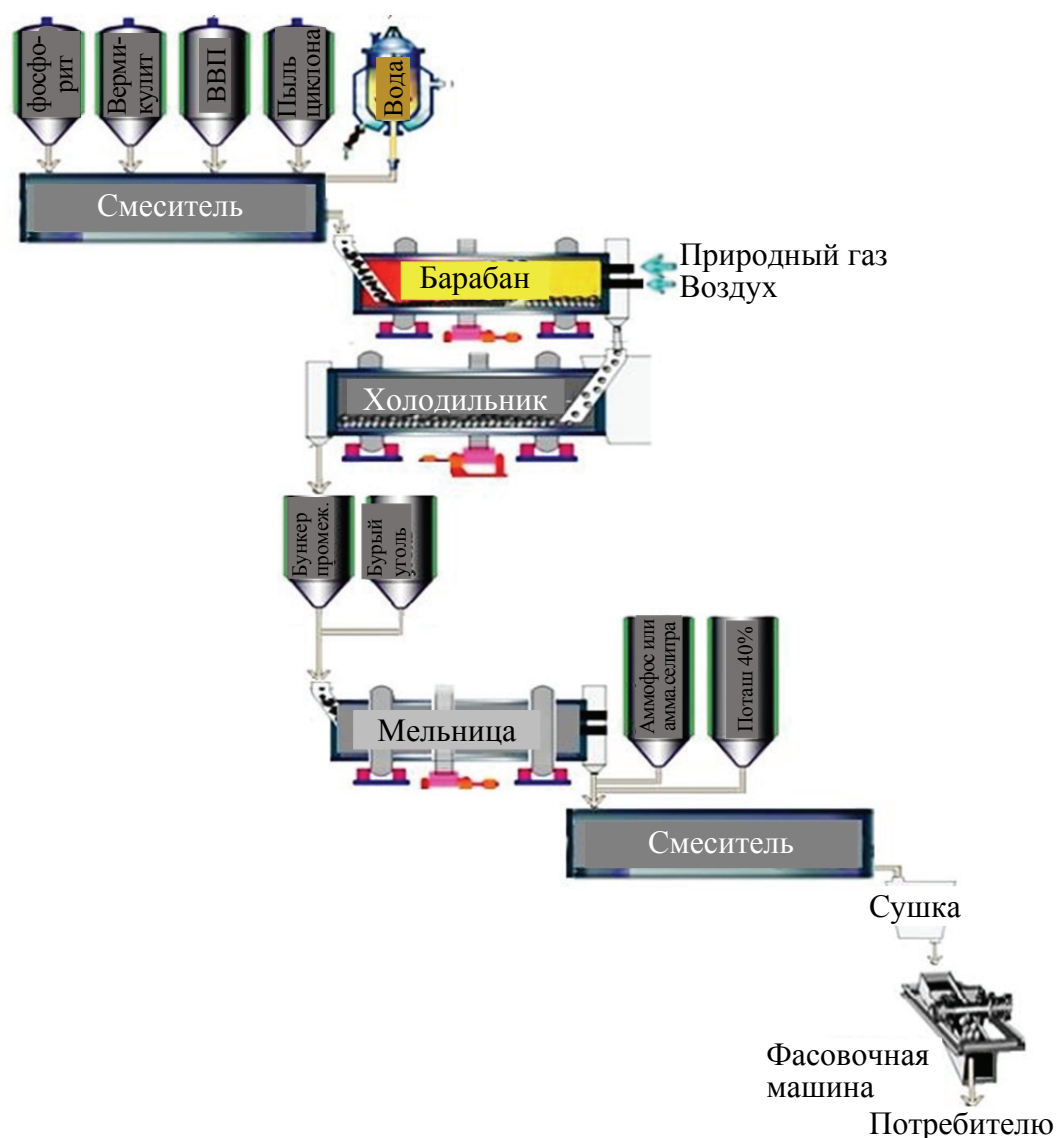


Рис. 3.4. Технологическая схема опытного производства сложно-смешанного NPK удобрения пролонгированного действия «ЖАМБ-70»

К основному оборудованию технологической линии относятся:

- дозирующие питатели с приводными устройствами;
- весовой дозатор с приемным бункером;
- винтовой конвейер подачи материала в приемный бункер весового дозатора;
- смесители;
- вращающаяся барабанная печь диаметром 1,0 м и длиной 6 м;
- центробежно-эллиптическая мельница тонкого помола;
- холодильник;

- фасовочная машина;
- система аспирации пылегазовой смеси (мультициклоны и циклоны для пылеочистки);
- виброгрохот;
- элеваторы;
- транспортеры, электропроводные устройства и приборы.

Сырьевые материалы, отдозированные в определенных количествах, из бункеров транспортируют в двухвальный смеситель, куда для снижения пылеуноса, при необходимости, подают оборотную воду и перемешивают.

После смешения шихтовой материал подают во вращающуюся барабанную печь и подвергают высокотемпературной обработке, с целью удаления летучих веществ, влаги и вспучивания вермикулита. Обоженный материал охлаждают до температуры 50–60°C и подают в центробежную эллиптическо-циклическую шаровую мельницу, а затем в смеситель двухвальный, куда также подают бурый уголь и калийсодержащий компонент при определенных соотношениях. После тщательного перемешивания шихту транспортируют в сборный бункер. Из сборного бункера готовый продукт поступает в фасовочную машину, фасуется и складировается.

В составе разработанного Технико-экономического обоснования предусмотрена возможность получения сложно-смешанного поликомпонентного удобрения – тукосмеси «ЖАМБ-70» пролонгированного действия, содержащего влагоудерживающие вещества и микроэлементы, – на одной технологической линии с центробежно-эллиптической мельницей сверхтонкого помола механоактивированной смеси на установке АС-5000 с трехкомпонентным бункером. Мощность технологической линии при 300 рабочих днях в три смены по 8 ч. составляет 45 000 т тукосмеси.

Для проведения опытно-промышленных испытаний на Жамбылском филиале ТОО «Казфосфат» (Новоджамбулский фосфорный завод) отобрана представительная проба – пыли циклона в количествах 5000 кг, подготовлены пробы  $K_2CO_3$  в количестве 500 кг, внутренних вскрышных пород и бурых углей Ленгерского месторождения в объеме 500 кг каждая, а также аммофоса в количестве 200 кг.

Химический состав отобранных представительных проб (% масс.):

- пыль циклонов:  $SiO_2$  от 23,0 до 25,0;  $CaO$  от 26,2 до 27,8;  $MgO$  от 5,2 до 6,1;  $Fe_2O_3$  от 3,1 до 4,3;  $P_2O_5$  общ. от 19,8 до 22,86;  $K$  от 0,1 до 0,5;  $Na$  от 0,51 до 1,4;  $S_{общ.}$  от 2,5 до 2,9;  $F$  от 0,7 до 0,9;

– внутренние вскрышные породы:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от 2,96 до 4,59; F от 0,07 до 0,09;  $\text{C}_{\text{св}}$  от 17,9 до 32;

– бурый уголь:  $\text{C}_{\text{св}}$  от 6 до 7%; зольность от 24,7 до 25,81; влага от 6,78 до 7,96;

–  $\text{K}_2\text{CO}_3$ : в соответствии с ГОСТом;

– аммофос: соответствующий сертификату Таразского филиала ТОО «Казфосфат» (Завод минеральных удобрений).

Технологический процесс ведется на одной технологической линии производительностью 500 кг/ч.

Опытное производство состоит из двух отделений:

1) отделение приготовления шихты;

2) отделение получения сложно-смешанного минерального удобрения и фасовки готовой продукции.

В состав отделения приготовления шихты входят:

– участок приема и складирования сырья, твердого топлива и вспомогательных материалов;

– участок смешения компонентов шихты.

Отделение получения сложно-смешанного минерального удобрения включает следующие участки:

– участок сушки и термической обработки шихтовых материалов;

– участок смешения и получения сложно-смешанного минерального удобрения.

В ходе отработки технологии получения поликомпонентных сложно-смешанных минеральных удобрений, с целью улучшения технико-экономических показателей, определен следующий оптимальный состав исходной шихты, содержание %:

– фосфорсодержащий компонент – 60–65 (включая третичный возврат – 80; пыли циклонов – 10; пыли электрофильтров – 10);

– вермикулит – 9–11;

– внутренние вскрышные породы – 8–10;

– бурый уголь – 9–11;

– поташ  $\text{K}_2\text{CO}_3$  – 9–11;

– аммофос – 8–12%.

Оптимальные технологические параметры, установленные по результатам проведения испытаний, следующие:

– разряжение в головке печи – 3–5 мм вод. ст.;

– температура в зоне обжига – 800–900°C;

– температура отходящих газов – 250–300°C;

– разряжение перед дымососом – 180–200 мм вод. ст.;

- степень очистки пылегазовой смеси – не менее 95%;
- давления газа в форсунках – 0,8–1,5 кгс/см<sup>2</sup>;
- охлаждение материала в охладителе – до 40°C;
- увлажнение фосфоритной мелочи класса менее 10 мм перед обжигом во вращающемся барабане, при необходимости до 6–8%, водой.

На опытной установке наработана партия органоминеральных удобрений в количестве более 3000 кг, переданная на агрохимические испытания, результаты которых изложены ниже.

Полученное при оптимальных условиях сложно-смешанное минеральное удобрение имеет следующий химический состав:  $P_2O_5$  общ. – 14,26–20,66%;  $P_2O_5$  водор. – 5,06–7,03%;  $P_2O_5$  усвояем. – 6,21–8,57%;  $P_2O_5$  лимоннораств. – до 6,6%; н. о. – 33,1%; N аммонийный – 0,9%;  $K_2O$  – 4,8%;  $Na_2O$  – 0,6%; влага – 0,8%; F – 0,9%;  $CaO$  – 24,2%;  $MgO$  – 2,4%;  $Fe_2O_3$  – 3,2%;  $Al_2O_3$  – 3,9%; As – 0,0023%.

Удельный вес – 1,15–1,2 г/см<sup>3</sup>; насыпная плотность – 2,0–2,2 г/см<sup>3</sup>.

Химический состав тукосмеси по основным компонентам приведен в табл. 3.4.

Результаты опытно-промышленных испытаний подтвердили данные лабораторных исследований о возможности получения нового вида поликомпонентных сложно-смешанных удобрений пролонгированного действия «ЖАМБ-70», а также основные технологические решения, касающиеся технологического процесса, позволили установить оптимальный режим процесса, обеспечивающего выпуск удобрений высокого качества.

### **3.2.3. Агрохимические испытания нового вида сложно-смешанного удобрения пролонгированного действия «ЖАМБ-70»**

Наработанные по пилотной установке партии сложно-смешанных НРК удобрений пролонгированного действия «ЖАМБ-70» марок РК 17-6 и НРК 1-20-5, содержащие дополнительно к основным питательным компонентам гумат и влагоудерживающие вещества (вермикулит), испытаны на опытных полях с сероземными почвами Республики Казахстан при выращивании хлопчатника и иных сельскохозяйственных культур, а также на дерново-подзолистых почвах Республики Беларусь при возделывании бобово-злаковых культур. Результаты проведенных агрохимических испытаний представлены ниже.

Таблица 3.4

**Усредненный химический состав сложно-смешанных минеральных удобрений, нарабатанных в ходе опытно-промышленных испытаний**

| Наименование пробы                                        | Содержащие компоненты              |                                          |                                    |                                             |                 |                  |                   |       |      |                  |      |     |                                |                                |       |                 |
|-----------------------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------|------------------|-------------------|-------|------|------------------|------|-----|--------------------------------|--------------------------------|-------|-----------------|
|                                                           | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> общ. | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> водораств. | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> усв. | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> лимоннораств. | Азот аммонийный | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | Влага | F    | H <sub>2</sub> O | CaO  | MgO | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO   | SO <sub>3</sub> |
|                                                           | 17,2                               | 2,91                                     | 4,7                                | 3,4                                         | 0,2             | 5,7              | 0,5               | 0,8   | 0,83 | 32,9             | 23,9 | 2,5 | 3,0                            | 3,6                            | 0,171 | 0,7             |
| Фосфор-калийное минеральное удобрение, содержащее аммофос | 17,6                               | 3,3                                      | 4,7                                | 3,3                                         | 0,2             | 6,0              | 0,5               | 0,7   | 0,82 | 32,8             | 23,7 | 2,6 | 3,1                            | 3,6                            | 0,166 | 0,6             |
|                                                           | 20,7                               | 7,0                                      | 6,4                                | 5,9                                         | 0,9             | 4,8              | 0,6               | 0,8   | 0,9  | 33,1             | 24,2 | 2,4 | 3,2                            | 3,9                            | 0,163 | 0,7             |
| Азот-фосфор-калийное удобрение                            | 19,4                               | 5,1                                      | 6,3                                | 5,5                                         | 0,8             | 4,8              | 0,5               | 0,8   | 0,9  | 33,0             | 24,2 | 2,4 | 3,2                            | 3,9                            | 0,155 | 0,7             |

### **3.2.3.1. Агрономическая эффективность новых видов удобрений «ЖАМБ-70» на сероземистых почвах Республики Казахстан**

Исследование агрохимической эффективности комплексных минеральных удобрений «ЖАМБ-70» проведено на арендованных ТОО «ЮКГУ» площадях сельского округа «Жаскешу» Тюлькубасского района, на хлопкосеющих полях ТОО «Март», Ордабасинского района и на посевных площадях, арендованных крестьянским хозяйством «Жантас» в пригороде г. Шымкент.

Почвенной покров посевных площадей указанных хозяйств – равнинная, сероземистая, закрепленная почва гидроморфного ряда – луговая. Почвы содержат, начиная с поверхности, около 0,4% гумуса, количество которого уменьшается с глубиной профиля. Емкость катионного обмена невелика и оставляет около 4–5 экв/100 г, в составе поглощенного комплекса преобладает кальций. Реакция среды сильно щелочная, и почвы практически не засолены. В морфологическом строении почв указанных участков выделены следующие генетические горизонты:

А – мощностью 10–15 см, светло-серого цвета, сухой, слабоуплотненный, непрочно-комковато-пылевидный, пронизанный корнями растений, переход к горизонту;

B1 – мощностью 20–25 см, буровато-светло-серый, слабоуплотнен, непрочно-комковато-пылевидный, с корнями растений.

В верхнем горизонте содержится валовых форм азота около 0,01% мас., фосфора – около 0,02% мас. Почвообразующими породами служат слоисто-аллювиальные отложения различного механического состава, чаще всего с преобладанием суглинистых слоев в верхней части.

Изменение температуры воздуха и почвы по месяцам, по среднемноголетним данным свидетельствует о том, что среднемесячная температура в январе +3,9°, в июле +27,5°C, относительная влажность воздуха в июле 48%. Наиболее облачными месяцами являются ноябрь – март, летом обычно дождей не бывает или они выпадают в незначительных количествах. Осадки в основном случаются в осенне-зимний период.

Перед проведением агрохимических испытаний минеральных удобрений в опытных полевых условиях при посадке различных сельскохозяйственных культур, в частности кукурузы, подсолнуха, томатов, моркови, бобовых и хлопка, были подготовлены про-



бы тукосмесей, содержащие заданное количество ингредиентов (табл. 3.5).

Таблица 3.5

**Соотношение компонентов сложно-смешанных удобрений  
для сравнительного анализа их влияния  
на продуктивность сельскохозяйственных культур**

| Компонент             | Номер пробы,<br>соотношение компонентов, мас. % |     |      |      |     |
|-----------------------|-------------------------------------------------|-----|------|------|-----|
|                       | 1                                               | 2   | 3    | 4    | 5   |
| Фосфорит              | 68                                              | 64  | 59   | 59   | 100 |
| Аммофос               | 5                                               | 5   | 5    | 5    | —   |
| Калий двууглекислый   | 5                                               | 5   | 5    | 5    | —   |
| Вермикулит обожженный | 10                                              | 10  | 12,5 | 12,5 | —   |
| Бурый уголь           | —                                               | 3   | 3    | 3    | —   |
| Гумат                 | 4,7                                             | 3,2 | 5    | 4    | —   |
| ВВП                   | 10                                              | 10  | 12,5 | 12,5 | —   |
| Сера                  | 2                                               | 3   | 3    | 3    | —   |

Усредненный химический состав исследуемых проб тукосмесей по основным компонентам и содержание отдельных компонентов приведены в табл. 3.6.

Таблица 3.6

**Усредненный химический состав проб  
по основным компонентам (мас. %)**

| Проба | $P_2O_5$ общ. | $P_2O_5$ усв.            | Азот | $K_2O$ | Гумат | Вермикулит | Сера |
|-------|---------------|--------------------------|------|--------|-------|------------|------|
|       |               | $P_2O_5$ лимоннораствор. |      |        |       |            |      |
| 1     | 17,2          | 5,39                     | 0,9  | 4,8    | 5,1   | 10,0       | 2    |
|       |               | 5,42                     |      |        |       |            |      |
| 2     | 17,7          | 6,42                     | 0,8  | 4,8    | 5,4   | 10,0       | 3    |
|       |               | 5,48                     |      |        |       |            |      |
| 3     | 14,2          | 5,90                     | 0,2  | 5,7    | 5,9   | 12,5       | 3    |
|       |               | 5,40                     |      |        |       |            |      |
| 4     | 13,6          | 5,40                     | 0,2  | 6,0    | 5,8   | 12,5       | 3    |
|       |               | 4,9                      |      |        |       |            |      |
| 5     | 20,7          | 6,49                     | —    | —      | —     | —          | —    |
|       |               | 5,87                     |      |        |       |            |      |

Анализ табл. 3.6 показывает, что содержание  $P_2O_5$  общ. в исследуемых пробах составляет более 15%, в том числе, мас. %:  $P_2O_5$  усв.

и лимоннорастворимого – 5,9 и 5,4 соответственно; азота – от 0,2 до 0,9; калия – 5,3 в пересчете на  $K_2O$ ; гуматов – около 5,6; вермикулита – 11,25 и серы – 2,75.

Указанные выше соотношения и усредненный состав проб использованы при проведении исследований изменения содержания санитарно-эпидемиологических, токсикологических и радиологических соединений в томатах, моркови, кукурузе и бобовых культурах и почве в течение трех лет (2015–2017 гг.).

Внесение удобрений в почву производилось перед посевом и рассадкой исследуемых сельскохозяйственных культур – томатов, моркови, фасоли, баклажана и болгарского перца в крестьянском хозяйстве «Жантас» с 13 мая по 9 июля 2015 г. Определение изменения роста и качества растений сельскохозяйственных культур проводилось по разработанной матрице.

С 13 по 14 мая 2015 г. на арендованных ТОО «ЮКГУ» посевных площадях «Жаскешу» были посажены семена кукурузы, подсолнуха и сорго, а 19 мая 2015 г. – хлопчатник на участке ТОО «Март» Ордабасинского района, село Тортколь.

Опыты закладывались в шести вариантах в трехкратных повторениях по следующей схеме: 1-й – контрольный фон; 2-й – проба № 1; 3-й – проба № 2; 4-й – проба № 3; 5-й – проба № 4; 6-й – проба № 5. Соотношение компонентов удобрений приведены в табл. 3.7.

Таблица 3.7

**Соотношение компонентов  
в сложно-смешанном удобрении пролонгированного действия**

| Компонент    | Проба |     |     |     |     |
|--------------|-------|-----|-----|-----|-----|
|              | № 1   | № 2 | № 3 | № 4 | № 5 |
| Пыль циклона | 67,5  | 65  | 68  | 70  | 65  |
| Вермикулит   | 10    | 10  | 10  | 10  | 10  |
| Бурый уголь  | 5     | 5   | 0   | 0   | 3   |
| ВВП          | 10    | 10  | 10  | 10  | 10  |
| Аммофос      | 0     | 5   | 5   | 10  | 5   |
| Сера         | 10    | 5   | 5   | 0   | 5   |
| $K_2CO_3$    | 3     | 3   | 2   | 2,5 | 3   |

Площадь каждой делянки составляла 30 м<sup>2</sup>. Учетная площадь – 15 м<sup>2</sup>. Все агротехнические мероприятия проводили по общепринятой методике. Полевая всхожесть определялась методом учета на 10 погонных метрах, трехкратной повторности во всех повто-

ряемых опытах. Норма высева кукурузы – 18 кг/га, сорго – 15 кг/га и подсолнуха – 13 кг/га на глубину заделки семян 6–7 см. Полноценные всходы получены за 7 дней. Для определения полевой всхожести на каждой делянке для проведения учета разместили 10 погонных метров площади, в трех повторностях.

Следует подчеркнуть, что обеспечение растений основными элементами питания в ранний период является решающим фактором повышения урожайности и улучшения качества продукции.

При выполнении научных исследований использованы стандартные полевые опыты, аналитические и технологические методы. В течение вегетационного периода проводились учет и наблюдения (согласно общепринятой методике проведения полевых и вегетационных опытов) по следующим показателям:

- высота главного стебля растений по фазам развития;
- образование плодовых ветвей и плодовых органов по фазам развития;
- отбор образцов растений для химического анализа по фазам;
- отбор образцов урожая для химического анализа.

Статическую обработку фактического материала проводили по методике Б. А. Доспехова.

По результатам агрохимических испытаний новых форм сложно-смешанных удобрений «ЖАМБ-70» получено значительное увеличение урожайности сельскохозяйственных культур от 10 до 20% (табл. 3.8).

Таблица 3.8

**Урожайность сельскохозяйственных культур без внесения удобрений  
и при использовании удобрения «ЖАМБ-70»**

| Наименование культуры | Урожайность (кг/м <sup>2</sup> посевной площади) |       |       |       |       |       |
|-----------------------|--------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                       | Контроль                                         | Проба |       |       |       |       |
|                       |                                                  | № 1   | № 2   | № 3   | № 4   | № 5   |
| Кукуруза              | 5,39                                             | 6,16  | 6,74  | 6,14  | 6,24  | 6,34  |
| Сорго                 | 39,83                                            | 43,76 | 49,09 | 45,50 | 48,50 | 48,96 |
| Подсолнечник          | 2,41                                             | 2,57  | 2,65  | 2,87  | 2,83  | 2,67  |
| Томаты                | 36,7                                             | 44,47 | 49,09 | 45,17 | 48,53 | 49,03 |
| Фасоль                | 1,82                                             | 1,95  | 2,34  | 2,08  | 2,53  | 2,10  |
| Морковь               | 2,85                                             | 3,20  | 3,35  | 3,15  | 3,50  | 3,25  |
| Болгарский перец      | 7,0                                              | 7,9   | 9,8   | 7,5   | 10,3  | 8,8   |
| Баклажаны             | 8,1                                              | 9,3   | 11,5  | 8,9   | 12,4  | 10,8  |
| Хлопок сырец          | 3,14                                             | 3,52  | 3,62  | 3,56  | 3,73  | 3,47  |

Образцы сельскохозяйственных культур и почвы были отобраны с опытных полей Южно-Казахстанской области согласно «Акту отбора проб» по «Унифицированным правилам отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» № 2051–79 (№ 6.01.001.97), утвержденным Главным санитарным врачом Республики Казахстан, и хранились по СТ РК 1046–2008.

Химический и минералогический анализ состава отобранных проб стеблей, корневой системы и продукции сельхозкультур был выполнен в ЮКГУ имени М. Ауэзова. Отобранная при закладке удобрений на опытных полях ТОО «Март» и крестьянского хозяйства «Жантас» почва, а также образцы полученной по результатам испытаний сельскохозяйственной продукции были также переданы в КазНИИ «Защита растений и карантин» для проведения анализа на содержание кадмия, мышьяка, свинца и нитратов.

Определение действующих веществ в образцах сельскохозяйственных культур и почве проводили методом газожидкостной хроматографии на приборе Shimadzu с электрон-захватным детектором при следующих параметрах: колонка капиллярная SRB-608 длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм. Температуры колонки – 250°C, испарителя – 280°C, детектора – 300°C, скорость потока азота – 3 мл/мин. Объем вводимой аликвоты стандартного и анализируемого раствора – 1 мкл. Диапазон определяемых концентраций 0,001–0,200 мг/кг. Предел обнаружения, полнота извлечения и гигиенические нормативы соответствовали требованиям СанПиН № 6.02.002–97, ГН 1.1546–96.

Определение содержания токсичных элементов (кадмий, свинец, медь и цинк) в анализируемых образцах проводили инверсионно-вольтамперометрическими методами.

По результатам проведенных лабораторных исследований указанных выше образцов установлено, что остаточные количества действующих хлорорганических и фосфорорганических пестицидов и тяжелых металлов, нитратов в объектах обнаружены в следовых количествах.

Таким образом, полученная при использовании новых форм сложно-смешанных удобрений «ЖАМБ-70» сельскохозяйственная продукция является экологически чистой и безопасной.

В ходе исследований выполнено определение остаточного содержания основных питательных элементов сложно-смешанных

элементов удобрения «ЖАМБ-70» в почве после уборки сельскохозяйственных культур, а также вынос основных питательных элементов (табл. 3.9–3.11). Полученные данные позволяют получить более полное представление о балансе распределения основных питательных элементов по отдельным видам сельскохозяйственных культур и продукции.

Таблица 3.9

**Вынос основных элементов питания с урожаем  
сельскохозяйственных культур**

| Культура                 | Урожайность, ц/га | Вынос с урожаем, кг/га |                               |
|--------------------------|-------------------|------------------------|-------------------------------|
|                          |                   | N                      | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| Зерно-бобовые            | 25–30             | 100–150                | 35–45                         |
| Кукуруза (зеленая масса) | 500–700           | 150–180                | 50–60                         |
| Хлопчатник               | 30–40             | 160–220                | 50–70                         |

Таблица 3.10

**Вынос основных элементов питания с урожаем,  
кг/10 ц основной продукции**

| Продукция | N    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | K <sub>2</sub> O |
|-----------|------|-------------------------------|------------------|
| Горох     | 66,0 | 16,0                          | 20,0             |
| Кукуруза  | 2,5  | 1,0                           | 3,5              |
| Морковь   | 3,2  | 1,6                           | 5,0              |
| Томаты    | 2,6  | 0,4                           | 3,6              |

Таблица 3.11

**Содержание отдельных элементов в золе растений, % от массы**

| Культура<br>(продукция) | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO | MgO | SO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> |
|-------------------------|-------------------------------|------------------|-----|-----|-----------------|-------------------|------------------|
| Горох:                  |                               |                  |     |     |                 |                   |                  |
| – зерно                 | 30                            | 40               | 5   | 6   | 10              | 1                 | 1                |
| – солома                | 8                             | 25               | 35  | 8   | 6               | 2                 | 10               |
| Подсолнечник:           |                               |                  |     |     |                 |                   |                  |
| – семена                | 40                            | 25               | 7   | 12  | 3               | 3                 | 3                |
| – стебли                | 3                             | 50               | 15  | 7   | 3               | 2                 | 6                |
| Соя                     | 30,9                          | 45,1             | 6,6 | 7,7 | 3,0             | 1,5               | 1,3              |
| Фасоль                  | 33,6                          | 40,0             | 6,1 | 8,8 | 3,0             | 1,5               | 1,0              |

### 3.2.3.2. Агрономическая эффективность новых видов поликомпонентных минеральных удобрений «ЖАМБ-70» при возделывании однолетней бобово-злаковой смеси на дерново-подзолистых почвах Республика Беларусь

Однолетние бобово-злаковые смеси широко используются для получения зеленой массы, силоса, сенажа, зерносилоса и зерна, которые хорошо сбалансированы по содержанию перевариваемого протеина и элементов питания. Кроме того, однолетние бобово-злаковые смеси обогащают почву симбиотическим азотом, выполняют фитосанитарную роль в севооборотах и являются одними из лучших предшественников для зерновых культур. Получать высокие урожаи однолетних бобово-злаковых смесей возможно только при достаточном уровне применения удобрений [88–91, 96–99, 103, 108, 109].

Исследования по изучению агрономической эффективности применения новых видов поликомпонентных минеральных удобрений при возделывании бобово-злаковой смеси (яровая пшеница сорта Тома (*Triticumaestivum* L.), гороха посевного сорта Эйфель (*Pisumsativum* L.) были проведены на протяжении трех лет на дерново-подзолистой супесчаной почве опытного поля питомника Негорельского учебно-опытного лесхоза БГТУ Минской области Республики Беларусь.

Агрохимическая характеристика пахотного горизонта исследуемой почвы имела следующие показатели:  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  – 5,8–6,2, содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0,2 М HCl) – 105–115 мг/кг,  $\text{K}_2\text{O}$  (0,2 М HCl) – 125–135 мг/кг, гумуса (0,4 н.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) – 2,2–2,4% (индекс агрохимической окультуренности 0,76).

В фоновом варианте применяли стандартные формы минеральных удобрений (карбамид, аммофос, хлористый калий). Дозы новых форм поликомпонентных минеральных удобрений рассчитывали по азоту ( $\text{N}_{60}$ ). Приводим варианты составов исследуемых поликомпонентных минеральных удобрений.

1. Состав А – активированная фосфоритная мелочь Чулактау: вермикулит : бурый уголь : карбонат калия : сульфат аммония – 1 : 0,15 : 1 : 0,5 : 0,45 ( $\text{N} : \text{P} : \text{K} = 2,9 : 1,6 : 10,8$ ).

2. Смесь № 4 – активированная фосфоритная мелочь Чулактау: нитрат аммония : хлорид калия – 1 : 0,3 : 0,27 ( $\text{N} : \text{P} : \text{K} = 7,2 : 4 : 10,6$ ).

3. Смесь № 5 – активированная фосфоритная мелочь Чулактау: сульфат аммония : хлорид калия – 1 : 0,6 : 0,28 ( $\text{N} : \text{P} : \text{K} = 6,6 : 3,3 : 9,4$ ).



4. Смесь № 6 – обожженная при 800°C смесь «ЖЛВ» (фосфоритная мелочь «Жанатас 80%» + вскрышные породы Ленгер 10% + вермикулит 10%): сульфат аммония : хлорид калия – 1 : 0,6 : 0,28 (N : P : K = 6,6 : 3,1 : 9,4).

5. Смесь № 7 – обожженная при 800°C смесь «ЖЛВ» (фосфоритная мелочь «Жанатас 80%» + вскрышные породы Ленгер 10% + вермикулит 10%) : бурый уголь : сульфат аммония : хлорид калия – 1 : 0,97 : 0,53 : 0,28 (N : P : K = 4 : 2,7 : 6,3).

6. Смесь № 8 – активированная фосфоритная мелочь Чулактау : бурый уголь : нитрат аммония : хлорид калия – 1 : 1 : 0,34 : 0,26 N : P : K = 4,5 : 3,1 : 6,3).

7. Смесь № 12 – образец, содержащий 3% мас.  $P_2O_5$  в лимоннорастворимой форме,  $K_2O$  – 4,2% мас. Так как образец не содержал азота, то для корректировки состава удобрения до соотношения питательных элементов N : P : K = 1,2 : 1 : 1,4 был добавлен карбамид в массовом соотношении «карбамид : смесь № 12 = 0,08 : 1.

Результаты агрохимических испытаний свидетельствуют, что применение поликомпонентных минеральных удобрений оказало существенное влияние на урожайность и качество бобово-злаковой смеси (табл. 3.12–3.16).

По результатам агроиспытаний в вариантах с внесением новых форм поликомпонентных минеральных удобрений прибавка урожая зеленой массы в среднем за два года исследований составила 89–99 ц/га при общей урожайности зеленой массы 331–341 ц/га и окупаемости 1 кг NPK 31,2–57,1 кг зеленой массы (з/м).

Существенного различия между отдельными вариантами в урожайности зеленой массы не выявлено. Можно отметить варьирование урожайности зеленой массы в опытах, где общее количество фосфора и калия, входящего в состав поликомпонентных минеральных удобрений, несколько отличалось от доз фосфора и калия в фоновом варианте.

Для оценки качества кормов применяют различные показатели, среди которых для оценки питательности используют: кормовые единицы, кормопротеиновые единицы, содержание сырого и переваримого протеина, обеспеченность 1 кормовой единицы (к. ед.) переваримым протеином, а также содержание важнейших элементов питания.

В исследованиях на дерново-подзолистой супесчаной почве применение удобрений существенно улучшило основные показатели кормовой продуктивности бобово-злаковой смеси (табл. 3.13).

Сбор кормовых единиц в удобренных вариантах в среднем за два года исследований практически не зависел от форм удобрения и составил 59,6–61,4 ц/га, сбор кормопротеиновых единиц – 77,7–80,8 ц/га, сбор сухого вещества – 66,2–68,2 ц/га, сбор сырого протеина – 10,6–11,1 ц/га, содержание сырого протеина – 16,0–16,3% в сухом веществе, содержание переваримого протеина (средний коэффициент переваримости 75) – 24,0–24,5 г на 1 кг зеленой массы.

Таблица 3.12

**Влияние поликомпонентных минеральных удобрений  
на урожайность бобово-злаковой смеси**

| Вариант                                               |                            | Зеленая масса, ц/га |            |                   | Прибавка,<br>ц/га | Окупае-<br>мость<br>1 кг NPK,<br>кг з/м |
|-------------------------------------------------------|----------------------------|---------------------|------------|-------------------|-------------------|-----------------------------------------|
| доза удобрения                                        | форма<br>удобрения         | 1-й<br>год          | 2-й<br>год | доза<br>удобрения |                   |                                         |
| 1. Без удобрений                                      |                            | 253                 | 231        | 242               | —                 | —                                       |
| 2. N <sub>60</sub> P <sub>40</sub> K <sub>80</sub>    | Фон                        | 342                 | 321        | 332               | 90                | 50,0                                    |
| 3. N <sub>60</sub> P <sub>33</sub> K <sub>224</sub>   | Смесь А<br>2,9–1,6–10,8    | 351                 | 331        | 341               | 99                | 31,2                                    |
| 4. N <sub>60</sub> P <sub>33</sub> K <sub>87</sub>    | Смесь № 4<br>7,28–4,0–10,6 | 344                 | 329        | 337               | 95                | 52,8                                    |
| 5. N <sub>60</sub> P <sub>31</sub> K <sub>86</sub>    | Смесь № 5<br>6,6–3,38–9,45 | 342                 | 328        | 335               | 93                | 52,5                                    |
| 6. N <sub>60</sub> P <sub>28</sub> K <sub>86</sub>    | Смесь № 6<br>6,6–3,11–9,45 | 339                 | 325        | 332               | 90                | 51,7                                    |
| 7. N <sub>60</sub> P <sub>42</sub> K <sub>95</sub>    | Смесь № 7<br>4,0–2,78–6,3  | 348                 | 332        | 340               | 98                | 49,8                                    |
| 8. N <sub>60</sub> P <sub>41</sub> K <sub>84</sub>    | Смесь № 8<br>4,5–3,1–6,3   | 345                 | 331        | 338               | 96                | 51,9                                    |
| 10. P <sub>40</sub> K <sub>56</sub> + N <sub>60</sub> | Смесь № 12<br>0–3,0–4,2    | 338                 | 324        | 331               | 89                | 57,1                                    |
| НСР <sub>05</sub>                                     |                            | 16                  | 15         | 15                | —                 | —                                       |

Следует отметить высокую сбалансированность зеленой массы пшенично-гороховой смеси по содержанию переваримого протеина. Применение минеральных удобрений способствовало увеличению содержания в зеленой массе бобово-злаковой смеси азота, фосфора, калия. Содержание кальция и магния в меньшей степени зависело от применения удобрений (табл. 3.14–3.16). Содержание азота в зеленой массе бобово-злаковой смеси в зависимости от применения минеральных удобрений в удобренных ва-

риантах составило 2,57–2,61%, фосфора – 0,76–0,79, калия – 2,82–3,55, кальция – 0,64–0,65, магния – 0,26–0,27%.

Таблица 3.13

**Кормовая продуктивность бобово-злаковой смеси  
в зависимости от применения поликомпонентных  
минеральных удобрений (средняя за два года)**

| Вариант                                               | Сбор<br>к. ед., ц/га | Сухое<br>вещество,<br>ц/га | Сырой<br>протеин |      | Переваримый<br>протеин, г/кг | Обеспеченность<br>1 к. ед. пп, г |
|-------------------------------------------------------|----------------------|----------------------------|------------------|------|------------------------------|----------------------------------|
|                                                       |                      |                            | %                | ц/га |                              |                                  |
| 1. Без удобрений                                      | 43,6                 | 48,4                       | 12,7             | 6,1  | 19,1                         | 106                              |
| 2. N <sub>60</sub> P <sub>40</sub> K <sub>80</sub>    | 59,8                 | 66,4                       | 16,2             | 10,8 | 24,3                         | 135                              |
| 3. N <sub>60</sub> P <sub>33</sub> K <sub>224</sub>   | 61,4                 | 68,2                       | 16,3             | 11,1 | 24,5                         | 136                              |
| 4. N <sub>60</sub> P <sub>33</sub> K <sub>87</sub>    | 60,7                 | 67,4                       | 16,3             | 11,0 | 24,5                         | 136                              |
| 5. N <sub>60</sub> P <sub>31</sub> K <sub>86</sub>    | 60,3                 | 67,0                       | 16,2             | 10,9 | 24,3                         | 135                              |
| 6. N <sub>60</sub> P <sub>28</sub> K <sub>86</sub>    | 59,8                 | 66,4                       | 16,0             | 10,6 | 24,0                         | 133                              |
| 7. N <sub>60</sub> P <sub>42</sub> K <sub>95</sub>    | 61,2                 | 68,0                       | 16,3             | 11,1 | 24,5                         | 136                              |
| 8. N <sub>60</sub> P <sub>41</sub> K <sub>84</sub>    | 60,8                 | 67,6                       | 16,2             | 11,0 | 24,3                         | 135                              |
| 10. P <sub>40</sub> K <sub>56</sub> + N <sub>60</sub> | 59,6                 | 66,2                       | 16,2             | 10,7 | 24,3                         | 135                              |
| НСР <sub>05</sub>                                     | 3,0                  | 3,2                        | 0,7              | 0,5  | 1,2                          | 6,5                              |

Таблица 3.14

**Содержание элементов питания в бобово-злаковой смеси  
в зависимости от применения поликомпонентных  
минеральных удобрений, % в сухом веществе (среднее за два года)**

| Вариант                                               | N    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO  | MgO  |
|-------------------------------------------------------|------|-------------------------------|------------------|------|------|
| 1. Без удобрений                                      | 2,03 | 0,71                          | 2,13             | 0,62 | 0,25 |
| 2. N <sub>60</sub> P <sub>40</sub> K <sub>80</sub>    | 2,59 | 0,78                          | 2,87             | 0,65 | 0,27 |
| 3. N <sub>60</sub> P <sub>33</sub> K <sub>224</sub>   | 2,61 | 0,77                          | 3,55             | 0,64 | 0,26 |
| 4. N <sub>60</sub> P <sub>33</sub> K <sub>87</sub>    | 2,60 | 0,77                          | 2,87             | 0,65 | 0,27 |
| 5. N <sub>60</sub> P <sub>31</sub> K <sub>86</sub>    | 2,59 | 0,76                          | 2,87             | 0,65 | 0,26 |
| 6. N <sub>60</sub> P <sub>28</sub> K <sub>86</sub>    | 2,57 | 0,76                          | 2,87             | 0,65 | 0,26 |
| 7. N <sub>60</sub> P <sub>42</sub> K <sub>95</sub>    | 2,60 | 0,78                          | 2,93             | 0,65 | 0,26 |
| 8. N <sub>60</sub> P <sub>41</sub> K <sub>84</sub>    | 2,59 | 0,78                          | 2,87             | 0,65 | 0,26 |
| 10. P <sub>40</sub> K <sub>56</sub> + N <sub>60</sub> | 2,58 | 0,78                          | 2,82             | 0,65 | 0,27 |
| НСР <sub>05</sub>                                     | 0,12 | 0,03                          | 0,14             | 0,02 | 0,01 |

Большие дозы калия в поликомпонентных удобрительных смесях способствовали накоплению данного элемента в зеленой массе пшенично-гороховой смеси. В этой связи следует отметить

вариант № 3 ( $N_{60}P_{33}K_{224}$ ), где применение смеси А, выровненной с фоновым вариантом по азоту ( $N_{60}$ ) и близкой ( $P_{33}$ ) по фосфору из-за высокой дозы калия ( $K_{224}$ ), привело к избыточному накоплению калия в товарной продукции (3,55%), что превышает рекомендуемые для кормов показатели ( $K_2O \leq 3,5\%$ ). В случае применения данной поликомпонентной смеси дозу удобрения следует выравнять по калию, а недостающее количество азота и фосфора вносить в виде простых форм минеральных удобрений.

Важными показателями при оценке системы удобрения является общий (хозяйственный) и удельный (нормативный) вынос элементов питания. Показатели общего выноса используют для расчета баланса элементов питания, удельного выноса – для расчета баланса элементов питания и гумуса, а также доз минеральных удобрений в сельскохозяйственном производстве.

В исследованиях общий вынос азота в зависимости от варианта составил: 98–178 кг/га, фосфора – 34–53, калия – 103–242, кальция – 30–44, магния – 12–18 кг/га.

Таблица 3.15

**Содержание сырого протеина и элементов питания  
в бобово-злаковой смеси в зависимости  
от применения поликомпонентных  
минеральных удобрений, % в сухом веществе (1-й год)**

| Вариант                           | Сырой протеин |      | N    | $P_2O_5$ | $K_2O$ | CaO  | MgO  |
|-----------------------------------|---------------|------|------|----------|--------|------|------|
|                                   | %             | ц/га |      |          |        |      |      |
| 1. Без удобрений                  | 12,8          | 6,5  | 2,05 | 0,71     | 2,12   | 0,62 | 0,25 |
| 2. $N_{60}P_{40}K_{80}$           | 16,3          | 11,2 | 2,61 | 0,78     | 2,86   | 0,65 | 0,27 |
| 3. $N_{60}P_{33}K_{224}$          | 16,4          | 11,5 | 2,63 | 0,77     | 3,54   | 0,64 | 0,25 |
| 4. $N_{60}P_{33}K_{87}$           | 16,4          | 11,3 | 2,62 | 0,77     | 2,87   | 0,65 | 0,26 |
| 5. $N_{60}P_{31}K_{86}$           | 16,3          | 11,2 | 2,61 | 0,76     | 2,87   | 0,65 | 0,26 |
| 6. $N_{60}P_{28}K_{86}$           | 16,1          | 10,9 | 2,58 | 0,75     | 2,88   | 0,65 | 0,26 |
| 7. $N_{60}P_{42}K_{95}$           | 16,4          | 11,4 | 2,62 | 0,78     | 2,95   | 0,64 | 0,25 |
| 8. $N_{60}P_{41}K_{84}$           | 16,3          | 11,3 | 2,61 | 0,78     | 2,87   | 0,65 | 0,25 |
| 9. $N_{60}P_{62}K_{97}$           | 16,5          | 11,5 | 2,64 | 0,79     | 2,98   | 0,64 | 0,25 |
| 10. $N_{60}P_{43}K_{22} + K_{60}$ | 16,3          | 11,2 | 2,61 | 0,78     | 2,86   | 0,65 | 0,27 |
| 11. $N_{60}P_{63}K_{58}$          | 16,4          | 11,2 | 2,62 | 0,79     | 2,84   | 0,65 | 0,27 |
| 12. $N_{60}P_{93}K_{45}$          | 16,4          | 11,2 | 2,63 | 0,80     | 2,78   | 0,67 | 0,28 |
| 13. $P_{40}K_{56} + N_{60}$       | 16,3          | 11,0 | 2,60 | 0,78     | 2,80   | 0,65 | 0,27 |
| HCP <sub>05</sub>                 | 0,7           | 0,6  | 0,12 | 0,03     | 0,14   | 0,02 | 0,01 |

Следует учитывать, что часть элементов питания при возделывании однолетних бобово-злаковых смесей возвращается в почву с корневыми и пожнивными остатками (при урожайности зеленой массы в 350 ц/га среднее количество корневых и пожневных остатков составляет около 50 ц/га).

Однолетние бобово-злаковые смеси, определенная часть азота в которых идет как непосредственно на их питание, так и питание последующих культур севооборота, способны накапливать азот благодаря симбиотической азотфиксации (в среднем 0,20 кг азота на 1 ц зеленой массы).

Средний удельный вынос азота с 1 т зеленой массы в удобренных вариантах составил 5,2 кг, фосфора – 1,6, калия – 5,9, кальция – 1,3, магния – 0,5 кг.

Таким образом, результаты агрохимических испытаний новых видов удобрений марки «ЖАМБ-70» на дерново-подзолистой супесчаной почве Республики Беларусь показали высокую эффективность применения разработанных составов и видов удобрений в различных почвенно-климатических условиях для целого ряда наиболее востребованных сельскохозяйственных культур и могут быть рекомендованы для промышленного применения.

Таблица 3.16

**Вынос элементов питания бобово-злаковой смесью в зависимости от применения поликомпонентных минеральных удобрений (средний за два года)**

| Вариант                                               | Общий вынос, кг/га |                               |                  |     |     | Удельный вынос, кг с 1 т зеленой массы |                               |                  |     |     |
|-------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------|------------------|-----|-----|----------------------------------------|-------------------------------|------------------|-----|-----|
|                                                       | N                  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO | MgO | N                                      | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO | MgO |
| 1. Без удобрений                                      | 98                 | 34                            | 103              | 30  | 12  | 4,1                                    | 1,4                           | 4,3              | 1,2 | 0,5 |
| 2. N <sub>60</sub> P <sub>40</sub> K <sub>80</sub>    | 172                | 52                            | 191              | 43  | 18  | 5,2                                    | 1,6                           | 5,7              | 1,3 | 0,5 |
| 3. N <sub>60</sub> P <sub>33</sub> K <sub>224</sub>   | 178                | 53                            | 242              | 44  | 18  | 5,2                                    | 1,5                           | 7,1              | 1,3 | 0,5 |
| 4. N <sub>60</sub> P <sub>33</sub> K <sub>87</sub>    | 175                | 52                            | 193              | 44  | 18  | 5,2                                    | 1,5                           | 5,7              | 1,3 | 0,5 |
| 5. N <sub>60</sub> P <sub>31</sub> K <sub>86</sub>    | 174                | 51                            | 192              | 44  | 17  | 5,2                                    | 1,5                           | 5,7              | 1,3 | 0,5 |
| 6. N <sub>60</sub> P <sub>28</sub> K <sub>86</sub>    | 171                | 50                            | 191              | 43  | 17  | 5,1                                    | 1,5                           | 5,7              | 1,3 | 0,5 |
| 7. N <sub>60</sub> P <sub>42</sub> K <sub>95</sub>    | 177                | 53                            | 199              | 44  | 18  | 5,2                                    | 1,6                           | 5,9              | 1,3 | 0,5 |
| 8. N <sub>60</sub> P <sub>41</sub> K <sub>84</sub>    | 175                | 53                            | 194              | 44  | 18  | 5,2                                    | 1,6                           | 5,7              | 1,3 | 0,5 |
| 10. P <sub>40</sub> K <sub>56</sub> + N <sub>60</sub> | 171                | 52                            | 187              | 43  | 18  | 5,2                                    | 1,6                           | 5,6              | 1,3 | 0,5 |
| Среднее по NPK-вариантам                              | 174                | 52                            | 199              | 44  | 18  | 5,2                                    | 1,6                           | 5,9              | 1,3 | 0,5 |

На основании результатов научных исследований, опытно-промышленных и агрохимических испытаний разработано технико-экономическое обоснование «Проекта промышленного производства сложно-смешанного поликомпонентного удобрения пролонгированного действия «ЖАМБ-70», содержащего влагоудерживающие вещества и микроэлементы».



### **3.3. Получение органоминеральных удобрений на основе термоактивированной фосфоритной мелочи и окисленных бурых углей**

В рамках настоящей монографии в качестве объекта исследований авторами выбрано Ленгерское месторождение бурых углей, расположенное в 20 км к юго-востоку от г. Шымкент в Толебийском районе Южно-Казахстанской (ныне Туркестанской) области. Месторождение представлено бурыми углями юрского периода повышенной степени углефикации. Образование угленосной толщи месторождения связано с континентально-лагунными условиями, то есть оно происходило в озерах и небольших болотах.

Подземные внутренние вскрышные породы и целевой продукт бурых углей Ленгерского месторождения состоят из органического вещества и минеральных примесей. В органическую часть угля входят, %: углерод – 67–77, водород – 4,0–6,3, кислород – 16–18, азот – до 1, сера – до 1, а примесями являются оксиды металлов и щелочных элементов, а также до 0,015% фосфора.

Физические свойства бурых углей характеризуются следующими показателями:

- влажность – 7–10%;
- насыпной вес – 0,68 кг/дм<sup>3</sup>;
- удельный вес – 1,57 кг/дм<sup>3</sup>;
- показатель влагоемкости, который характеризует количество поглощаемой влаги, – около 20%;
- коэффициент размолоспособности – 1,26–1,80, определяется по ГОСТ 15489–70 и характеризует сопротивляемость бурого угля размолу;
- удельная активность радионуклидов – не более 370 Бк/кг.



Это позволяет применять и хранить их без ограничений.

Зольность угля определяется содержанием негорючих минеральных примесей, в состав которых входят карбонаты кальция  $\text{CaCO}_3$ , магния  $\text{MgCO}_3$ , гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , колчедан  $\text{FeS}_2$  и редкие элементы.

При сжигании углей Ленгерского месторождения несгоревшая часть минеральных примесей образует около 21,0% золы.

Теплота сгорания сухого беззольного состояния – 27,6–28,4 МДж/кг, а теплота сгорания рабочего топлива при влажности 10–14% – 14,7 МДж/кг. Выход летучих веществ составляет 40%.

Усредненный химический состав золы представлен в табл. 3.17.

Таблица 3.17

**Усредненный химический состав золы**

| Наименование компонента | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{CaO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{SO}_3$ | $\text{P}_2\text{O}_5$ |
|-------------------------|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|----------------|-----------------------|----------------------|---------------|------------------------|
| Содержание, %           | 40             | 18,5                    | 10                      | 7,2          | 3,4          | 0,66           | 3,1                   | 1,2                  | 9,5           | 0,7                    |

Более детальные исследования показывают, что уголь относится к несоленым углям, в которых содержание водорастворимого  $\text{Na}_2\text{O}$  находится в пределах от 0,09 до 0,69, смолы – около 5,0 и битума – около – 1,0%.

Следует заметить, что находящиеся в составе оксиды металлов служат микроудобрениями и повышают технологические свойства минеральной тукосмеси из твердых техногенных отходов различных производств и природного сырья.

Для проведения физико-химических исследований бурого угля Ленгерского месторождения применяли методы рентгенографического, термогравиметрического и электронно-микроскопического анализа.

Рентгенографическое исследование проб производили на рентгеновском дифрактометре BrukerAXS (Германия), расшифровка дифрактограмм осуществлялась в автоматическом режиме с помощью программного комплекса EVA. Дифрактограмма и приборные распечатки анализа бурого угля приведены на рис. 3.5.

В результате рентгенофазового анализа определены основные кристаллические фазы: кварц  $\alpha\text{-SiO}_2$ , кальцит  $\text{CaCO}_3$ .

Термогравиметрическое исследование пробы бурого угля выполнено с использованием современной термоаналитической системы TGA/DSC-1/1600 HF (фирмы Mettler Toledo Instruments, Швейцария).

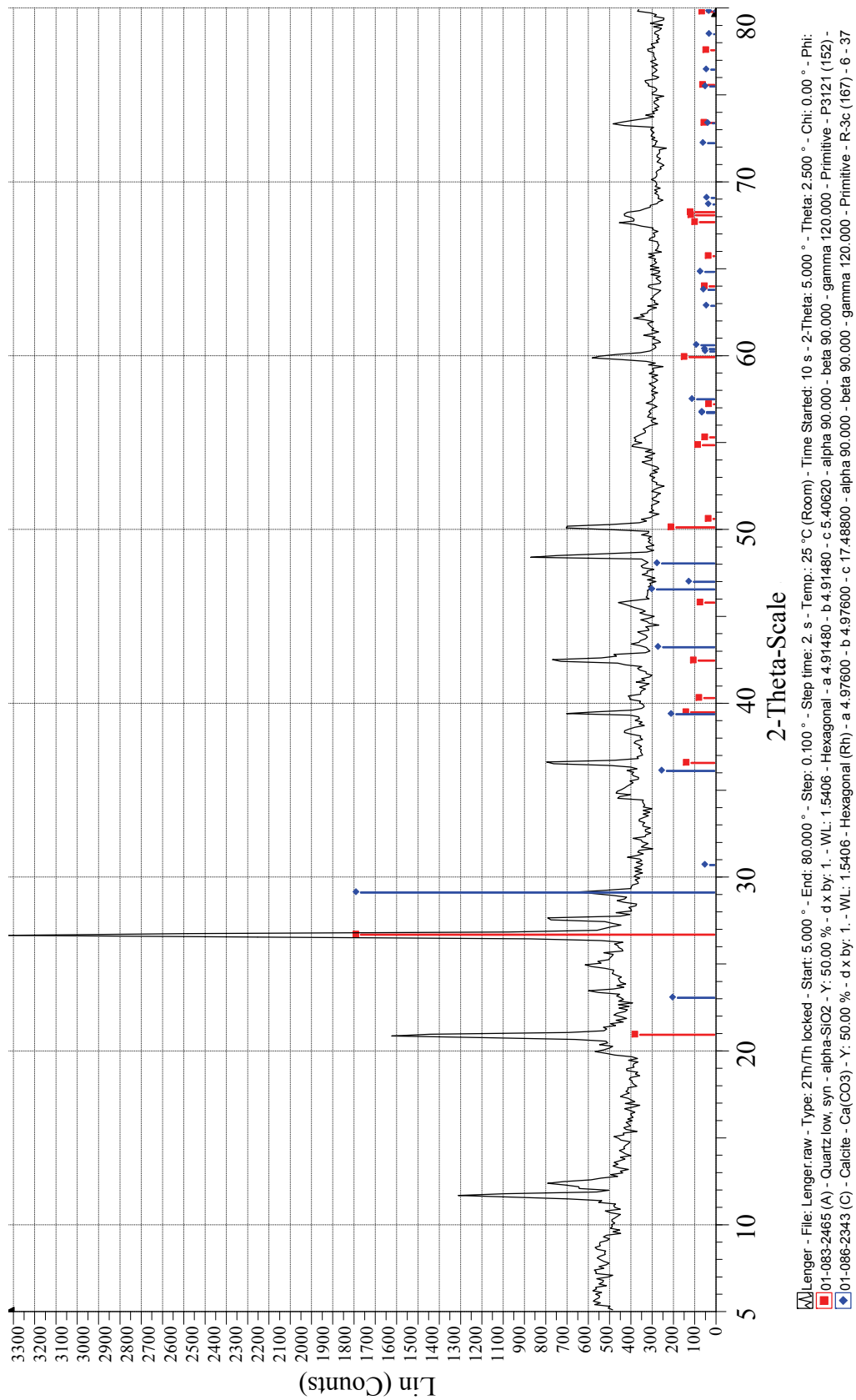


Рис. 3.5. Дифрактограмма бурого угля Ленгерского месторождения

Полученная термограмма пробы бурого угля и приборные распечатки представлены на рис. 3.6.

В результате расшифровки термограмм получены следующие данные.

Эндоэффекты: 1-й – 90°C; 2-й – 134,35°C; 3-й – 353,4°C.

Эндоэффект при 90°C обусловлен потерей физически адсорбированной воды; эндоэффект при 134,35°C – потерей цеолитно-адсорбированной воды; эндоэффект при 353,4°C – выгоранием органических составляющих. Незначительные эндоэффекты на кривой ДТГ при 119–123°C обусловлены удалением адсорбционной влаги из образцов (потеря массы 0,2%), и основной эндотермический эффект при 771,5°C обусловлен разложением присутствующего в буром угле доломита по реакции



Результаты электронно-микроскопических исследований с определением элементного анализа, выполненные с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-6490IV (фирмы Jeol, Япония), приведены в табл. 3.18, на рис. 3.7.

Таблица 3.18

**Содержание элементов в структуре образца бурого угля, мас. %**

| Элемент                | Si    | Al   | Ca   | Mg   | Fe   | S    | Ti   | K    |
|------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| Массовое содержание, % | 15,06 | 7,49 | 1,25 | 0,31 | 4,87 | 1,98 | 0,12 | 1,11 |

Химический состав бурого угля в расчете на оксидные соединения следующий, мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 31,2;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 12,18; C – 42,13;  $\text{CaO}$  – 1,56;  $\text{MgO}$  – 0,43;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 7,13 ; S – 1,97;  $\text{K}_2\text{O}$  – 1,23;  $\text{TiO}_2$  – 0,27.

По результатам выполненных исследований бурый уголь Ленгерского месторождения можно рассматривать как низкосортный, содержащий значительное количество примесей, в том числе микроэлементов.

Содержание гуминовых кислот в исследуемых образцах Ленгерского бурого угля определяли по методике, предусмотренной ГОСТ 9517–94 [371]. Сущность метода заключается в обработке пробы бурого угля щелочным раствором пирофосфата натрия, последующей экстракции пробы раствором гидроксида натрия, осаждении и определении массы осадка гуминовых кислот.

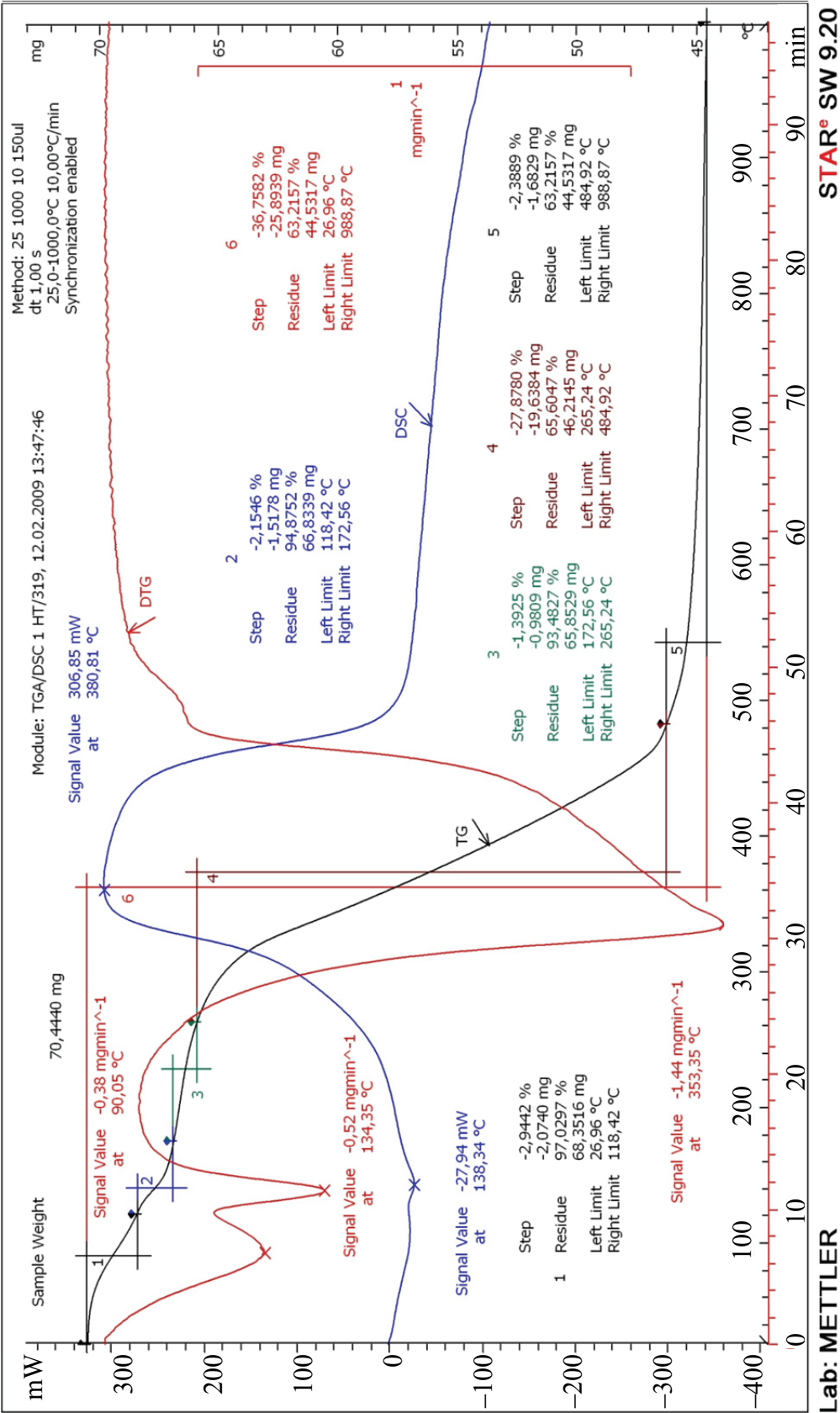


Рис. 3.6. Термогравиметрическая диаграмма бурого угля Ленгерского месторождения

Щелочной раствор пирофосфата натрия готовят из 44,6 г кристаллического декагидрата пирофосфорного натрия (10-водный дифосфат натрия  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  по ГОСТ 342–77 [372]) и 4 г гидроксида натрия, растворенных в  $1000 \text{ см}^3$  воды. В результате исследования установлено, что общий выход гуминовых кислот из Ленгерского бурого угля составляет в среднем ~49%.

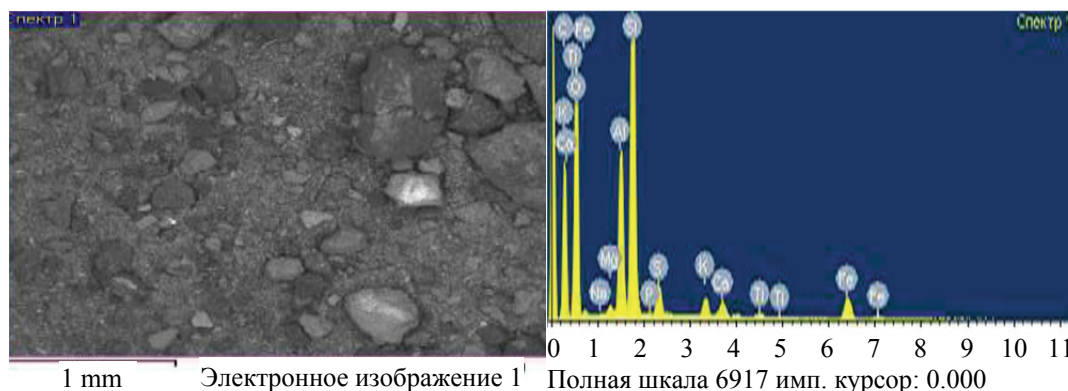


Рис. 3.7. Электронное изображение структуры и содержание элементов образца бурого угля

При проведении исследования процесса щелочной экстракции гуматов изоокисленных бурых углей концентрация щелочного раствора варьировалась от 1 до 10%, а соотношение Т : Ж в суспензии составляло 1 : 10. Результаты исследований зависимости выхода гумата натрия (в процентах от общего содержания) из Ленгерского бурого угля приведены в табл. 3.19.

Таблица 3.19

**Зависимость выхода гумата натрия, % мас.,  
от параметров обработки бурого угля и концентрации щелочи**

| Проба бурого угля    | Концентрация NaOH, мас. % |       |       |       |       |
|----------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                      | 1                         | 3     | 5     | 7     | 10    |
| Неактивированная     | 84,33                     | 86,25 | 89,34 | 91,62 | 93,18 |
| Механоактивированная | 87,31                     | 89,98 | 95,67 | 96,58 | 98,49 |

В результате исследований установлено, что механоактивация оказывает существенное влияние на степень выхода гумата натрия из бурого угля при щелочной экстракции. При этом с увеличением концентрации щелочи до 10% выход гумата натрия из бурого угля повышается с 93,18 до 98,49%.

Применение комплексных фосфорных удобрений, содержащих гуминовые вещества, не только повышает устойчивость почв

к неблагоприятным агрогенным факторам, но и способствует обогащению растений элементами питания.

Изучению процессов получения органоминеральных удобрений на основе фосфатного и гумусосодержащего сырья, включая бурые угли, посвящено большое количество работ. Так, исследования технологических аспектов совместной переработки фосфатного и гумусосодержащего сырья, представленные в работе [373], показали положительное воздействие гумусосодержащих компонентов природного и антропогенного происхождения на процесс разложения природных фосфатов азотной, фосфорной кислотами и их смесями. Степень перевода фосфора в усвояемые формы за счет введения органического компонента может быть увеличена на 35%.

Разработана технология получения фосфорного органоминерального удобрения, включающая механическую обработку угля и фосфата в планетарных мельницах (рис. 3.8).

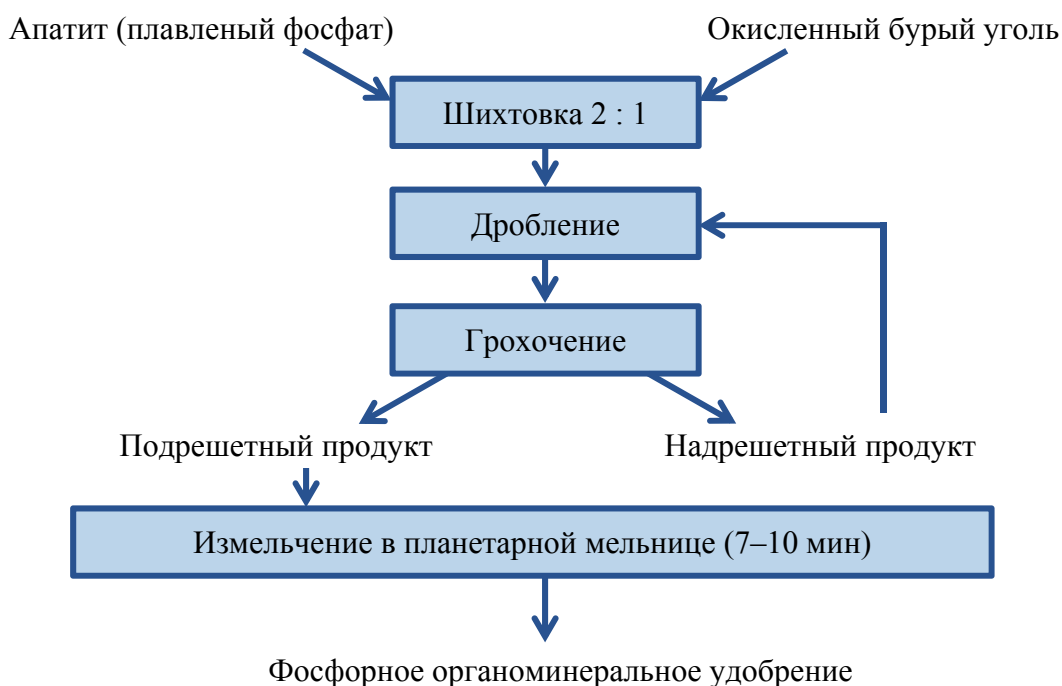


Рис. 3.8. Технологическая схема получения фосфорных органоминеральных удобрений из фосфата и окисленных бурых углей [375]

Механохимическая активация смесей рядовой фосфоритовой муки (либо пылевидной фракции) из фосфоритов Центральных Кызылкумов с окисленным бурым углем позволяет получить



фосфорные органоминеральные удобрения с высоким содержанием усвояемой формы  $P_2O_5$  и гуминовых кислот [374].

При этом конечный продукт содержит 5% растворимого фосфора, а выход гуминовых кислот на сухое беззольное вещество составляет 9,5%. По данным авторов [375], технология имеет достаточно высокую экономическую эффективность за счет использования дешевого природного сырья, не загруженных мощностей (дробилок, мельниц) обогатительных фабрик, расположенных недалеко от месторождений.

В результате проведенных исследований предложен способ получения органоминерального удобрения [376], заключающийся в смешивании предварительно измельченных фосфатов и бурых углей, до размеров 0,1–0,3 мм. Количество бурого угля, вводимого в состав этого удобрения, составляет 70–98% от его массы. При этом фульвокислоты, присутствующие в бурых углях и являющиеся хелатообразующими агентами, реагируют с ионами кальция фосфатов, вследствие этого увеличивается их растворимость и усвояемость растениями. К недостаткам способа следует отнести то, что полученное органоминеральное удобрение значительно перегружено бурыми углями. Кроме того, измельчение фосфатов и бурых углей проводится отдельно, что требует использования дополнительных помольных агрегатов.

На основании анализа литературных источников по получению тукосмесей выявлен способ производства фосфорного органоминерального удобрения авторов работы [377], суть которого заключается в смешивании фосфатного сырья с органической добавкой, а в качестве добавки используется смесь окисленного бурого угля и технического гидролизного лигнина при соотношении компонентов 1,0 : 2,0 : 1,0–1,5.

Применение указанной смеси окисленного бурого угля с лигнином позволяет повысить содержание лимоннорастворимого  $P_2O_5$ . К недостаткам способа относят то, что органической добавки (смеси окисленного бурого угля и лигнина) в удобрении в 3–3,5 раза больше фосфатов. Это составляет 75–80% от массы полученного удобрения. Следует заметить, что слишком частое применение технического гидролизного лигнина в органоминеральном удобрении может вызвать нежелательные побочные явления из-за высокой кислотности и наличия в составе лигнина токсичных низкомолекулярных фенольных соединений.

На основании выявленных физико-химических закономерностей взаимодействия компонентов, составляющих фосфоритную мелочь с гуминовыми соединениями в процессе кислотного разложения, авторы работы [378] отмечают, что в присутствии гуминовых соединений происходит более полное разложение фосфатов при пониженном расходе кислотного реагента.

Комплекс исследований по разработке физико-химических основ переработки бурых углей и фосфоритов в удобрения в присутствии щелочных металлов, представленный в работах [379, 380], позволил установить, что при активации бурого угля протекают процессы кислотного гидролиза и окислительно-гидролитической деструкции. Показано, что состав и свойства гуминовых соединений зависят от природы щелочного реагента, а их выход изменяется в ряду:  $\text{NH}_4\text{OH} < \text{KOH} < \text{NaOH}$ .

Наличие и введение в почвенный покров гумата натрия в процесс кислотного разложения фосфорита препятствует ретроградации усвояемых форм  $\text{P}_2\text{O}_5$  и позволяет связывать избыточные ионы кальция, а образовавшиеся гуматы кальция способствуют повышению суммы питательных веществ и улучшению удобрительных свойств.

В работе [381] изложены результаты разработки технологии гуминовых удобрений, которые включают следующие операции: приготовление окисленных бурых углей определенной дисперсности, приготовление водного раствора аммиака с концентрацией 10–25%, обработка окисленных углей распылением раствора аммиака и увлажнение шихты водой при непрерывном перемешивании в смесителе. В результате получают углеаммиачное удобрение. При добавлении к шихте аммофоса получают гумоаммофос, а при добавлении суперфосфата – гумофос.

В патенте российских авторов [382] предложено фосфорное органоминеральное удобрение, включающее окисленный бурый уголь и фосфориты определенного химического состава при следующем соотношении компонентов, измельченных совместно, мас. %: окисленный бурый уголь – 25,0–35,0; фосфориты – 65,0–75,0. Содержание в предложенном удобрении окисленного бурого угля до 35% обеспечивает внесение необходимых количеств гуминовых веществ в почву и перевод в лимоннорастворимую форму фосфора, а также позволяет избежать перегрузки органоминерального удобрения угольным компонентом. Однако сравнительно

низкие значения содержания лимоннорастворимой формы  $P_2O_5$  в фосфоритной мелочи в продукте, полученном при совместном помоле с бурым углем, связаны с различной твердостью и размолоспособностью компонентов тукосмеси. Твердость по шкале Мооса микрозернистых фосфоритов составляет 4–5 ед., а твердость бурых углей небольшая и равна 1–2 ед. [383]. Вследствие этого фосфорит в тукосмеси обладает меньшей размолоспособностью, по сравнению с бурым углем, что и обуславливает меньшую дисперсность частиц фосфоритной мелочи при совместном помоле в шаровой мельнице.

С целью повышения содержания в фосфорите лимоннорастворимой формы  $P_2O_5$  авторами настоящей монографии предложено ввести в состав фосфорсодержащего органоминерального удобрения термоактивированную фосфоритную мелочь, которая отличается повышенным содержанием лимоннорастворимой формы  $P_2O_5$ .

Физико-химические процессы, протекающие при термообработке фосфоритной мелочи, подробно описаны авторами ранее в работе [252]. Как установлено, в процессе термической обработки фосфоритной мелочи происходит разложение в фосфорите карбонатов с выделением  $CO_2$ , а также выгорание органических соединений, входящих в его состав. Это способствует существенному обогащению полезными компонентами – фосфором, калием и микроэлементами. Кроме того, при обжиге происходят изменения макро- и микроструктур фосфата, что позволяет значительно повысить содержание в фосфоритной мелочи растворимой формы  $P_2O_5$ .

Полученная термоактивированная фосфоритная мелочь более активно взаимодействует с гуминовыми кислотами бурого угля, способными связать выделяющийся из фосфата кальций в труднорастворимые соединения, и, как следствие этого, обеспечивает повышение содержания усвояемых форм  $P_2O_5$ .

Получено указанное удобрение путем совместного помола фосфоритной мелочи и бурого угля Ленгерского месторождения в шаровой мельнице типа «МЛ-1» до тонкости помола мене 0,1 мм.

Введение дополнительной стадии предварительной термической активации фосфоритной мелочи позволило повысить в 2,2 раза содержание лимоннорастворимой формы  $P_2O_5$ . При этом предпочтительной является термическая активация фосфоритной мелочи при температуре 800–900°C.

Результаты исследования состава и основных свойств разработанного авторами фосфорного органоминерального удобрения и содержания в нем лимоннорастворимой формы  $P_2O_5$  представлены в табл. 3.20.

Приведенные в таблице данные свидетельствуют о преимуществах разработанного фосфорного органоминерального удобрения, в частности, при использовании термоактивированной фосфоритной мелочи в органоминеральном удобрении содержание лимоннорастворимой формы  $P_2O_5$  повышается в 2 раза.

Таблица 3.20

**Основные свойства фосфорного органоминерального удобрения  
на основе термоактивированной фосфоритной мелочи**

| Состав удобрения, %    |                    | Температура активации фосфоритной мелочи, °С | Содержание лимоннорастворимой формы $P_2O_5$ , % |               |
|------------------------|--------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------|
| окисленный бурый уголь | фосфоритная мелочь |                                              | абсолютное                                       | относительное |
| 25                     | 75                 | —                                            | 3,39                                             | 13,21         |
| 30                     | 70                 | —                                            | 3,17                                             | 12,33         |
| 35                     | 65                 | —                                            | 2,96                                             | 11,52         |
| 25                     | 75                 | 700                                          | 5,27                                             | 20,46         |
| 30                     | 70                 | 700                                          | 4,93                                             | 19,12         |
| 35                     | 65                 | 700                                          | 4,62                                             | 17,87         |
| 25                     | 75                 | 800                                          | 7,31                                             | 28,55         |
| 30                     | 70                 | 800                                          | 6,83                                             | 26,68         |
| 35                     | 65                 | 800                                          | 6,38                                             | 24,94         |
| 25                     | 75                 | 900                                          | 6,84                                             | 26,56         |
| 30                     | 70                 | 900                                          | 6,39                                             | 24,81         |
| 35                     | 65                 | 900                                          | 5,98                                             | 23,19         |
| 25                     | 75                 | 1000                                         | 6,51                                             | 25,01         |
| 30                     | 70                 | 1000                                         | 6,07                                             | 23,36         |
| 35                     | 65                 | 1000                                         | 5,68                                             | 21,84         |

Таким образом, разработано новое фосфорное органоминеральное удобрение – тукосмесь на основе твердых компонентов шихты, которая позволяет повысить более чем в 2 раза содержание в фосфорите лимоннорастворимой формы  $P_2O_5$  за счет применения термоактивированной фосфоритной мелочи. Это также улучшает качество удобрения и снижает себестоимость готовой продукции за счет исключения стадии кислотного разложения,

получения фосфорной кислоты и на ее основе простых и комплексных удобрений.

Для внесения в почву с определенным химическим составом тукосмеси получают на основе смешивания двух, трех и более готовых ассортиментов удобрений, которые обладают свойствами их совместимости. Это свойство оказывает существенное влияние на слеживаемость, гигроскопичность тукосмеси, создает трудности при внесении слежавшихся туков в почву, требует применения различных технических транспортных средств и мероприятий по ликвидации слежавшихся туков. Эти мероприятия можно исключить регионально, применив разработанные технологии и создав мини-цехи по их производству около 20 тыс. т. тукосмесей из твердых материалов.

На основании положительных результатов проведенных исследований получен инновационный патент Республики Казахстан № 29132 «Фосфорное органоминеральное удобрение» [384].



### **3.4. Получение комплексных сложно-смешанных NPK удобрений с введением глауконита**

Основным питательным компонентом, содержащимся в глауконитовом концентрате, является калий. Его содержание в концентратах различных месторождений колеблется от 5 до 9,6% (в пересчете на  $K_2O$ ). Это в 2–3 раза ниже по сравнению с содержанием калия в основном виде минерального сырья – сильвинита, используемого для получения калийных удобрений на ОАО «Беларуськалий». Однако необходимо иметь в виду, что в сильвините калий присутствует главным образом в виде минерала – сильвина ( $KCl$ ), содержащего в своем составе хлор. Несмотря на громадные объемы производства и использования в сельском хозяйстве хлористого калия, с экологической точки зрения наличие в его составе хлора является негативным фактором. Более того, имеется целый ряд хлорофобных сельскохозяйственных культур, а использование традиционных калийных хлорсодержащих удобрений при возделывании сельскохозяйственных культур, овощей в закрытом грунте вообще не допустимо.

Глауконитовый концентрат не содержит в своем составе хлор, что предопределяет возможность его применения в качестве местного калийного бесхлорного удобрения, особенно в случаях невозможности использования традиционных видов калийных (хлорсодержащих) удобрений. Однако калий, содержащийся в глауконитах, достаточно прочно связан, не является подвижным, о чем свидетельствует незначительное содержание его водорастворимых форм, не превышающее 1%. Как известно, с точки зрения эффективности использования для питания растений важно не общее содержание какого-либо элемента, а наличие его подвижных форм, способных мигрировать с почвенными растворами и через корневую систему использоваться для питания растений. Именно отсутствием подвижных, водорастворимых форм калия и обусловлено отсутствие большого интереса со стороны ученых-агрохимиков к глаукониту.

В связи с чем авторами была выполнена серия экспериментов по определению других форм калия в глауконитовых породах, не являющихся водорастворимыми, но способных усваиваться растениями. Авторы исходили из следующей гипотезы. Во всех известных видах калийных удобрений, используемых сельским хозяйством, калий содержится в виде водорастворимых солей: хлоридов, сульфатов, нитратов либо фосфатов калия. Поэтому в действующих государственных стандартах, регламентирующих методы определения содержания калия в удобрениях [385], первоначально предусматривается перевод калия из твердых удобрений в раствор с помощью воды, то есть фактически определение только водорастворимой формы калия. Как известно, почвенные растворы обладают определенной химической активностью. Поэтому в технологии минеральных удобрений и агрохимии введено специальное понятие – «усвояемые формы питательных элементов», предполагающие присутствие питательных элементов в составе солей, которые не являются водорастворимыми, но способны вступать в реакцию с почвенными растворами, переходить в жидкую фазу и использоваться для питания растений. К известным соединениям, входящим в состав минеральных удобрений, которые, не будучи водорастворимыми, в то же время являются усвояемыми растениями, относится, в частности, дикальцийфосфат –  $\text{CaHPO}_4$ , который выпускается в промышленных масштабах, а также входит в состав двойного суперфосфата.



С целью определения возможности и целесообразности применения глауконита в составе комплексных удобрений выполнен цикл исследований, включающих:

- 1) исследование растворимости питательных элементов, содержащихся в глауконитсодержащих породах, и определение влияния компонентов сырья на процесс ретроградации фосфора;
- 2) изучение возможности использования глауконитсодержащего сырья в качестве регулятора состава сложных и сложно-смешанных удобрений;
- 3) исследование структурно-механических свойств глауконитсодержащего сырья с целью определения возможности их гранулирования и окатывания.

#### **3.4.1. Исследование растворимости питательных элементов в глауконитсодержащих породах и определение влияния компонентов сырья на процесс ретроградации фосфора**

Методика определения содержания усвояемых форм калия в глауконитовом концентрате была аналогичной стандартной методике определения калия в минеральных удобрениях [385]. Принципиальное отличие заключалось в том, что на первой стадии для перевода калия из твердого исследуемого образца в жидкую фазу использовалась не вода, а водные растворы солей и кислот, которые по своей химической активности аналогичны почвенным растворам. Состав этих растворов регламентируется стандартными методиками, используемыми для определения усвояемых форм фосфора в минеральных удобрениях [386]. В частности, для экстракции усвояемых форм калия использовали:

- 1) раствор лимоннокислого аммония с рН 7;
- 2) 1 н. раствор соляной кислоты;
- 3) 2%-ный раствор лимонной кислоты;
- 4) раствор трилона Б.

Определение калия в жидкой фазе проводилось по стандартной методике [K1] с применением пламенного фотометра.

Основные результаты по определению различных форм калия в глауконитовом концентрате представлены в табл. 3.21.

Таблица 3.21

**Содержание различных форм калия  
по степени усвояемости растениями  
в глауконитовом концентрате**

| Форма                                         | Содержание, мас. %<br>в пересчете на $K_2O$ |
|-----------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 1. Общее содержание калия                     | 8,46                                        |
| 2. Водорастворимые формы                      | 1,20                                        |
| 3. Усвояемые формы:                           |                                             |
| – растворимые в 1 н. растворе соляной кислоты | 6,30                                        |
| – растворимые в растворе трилона Б            | 2,60                                        |
| – цитраторастворимые                          | 8,31                                        |
| – лимоннорастворимые                          | 8,40                                        |

Как показали полученные результаты, хотя основное количество калия в составе глауконита находится в составе водонерастворимых соединений, однако связи не являются прочными и в присутствии почвенных растворов, обладающих определенной химической активностью, наблюдается их разрушение и переход калия в жидкую фазу. Имеющиеся различия в содержании усвояемых форм калия, определяемых различными методами, являются закономерными по следующим причинам. Наиболее близкими по своей химической активности к почвенным растворам являются растворы трилона Б и 2%-ной лимонной кислоты. 1 н. раствор соляной кислоты по химической активности близок к желудочному соку животных, поэтому используется для определения содержания усвояемых форм питательных элементов в продуктах, используемых для подкормки животных и в составе пищевых продуктов (главным образом кормовые фосфаты и полифосфаты). Низкое содержание усвояемой формы калия, определяемой с помощью трилона Б, связано с тем, что при его применении происходит резкое изменение цвета пламени пламенного фотометра, и как результат – высокая погрешность. Наиболее корректным методом, определения усвояемых форм калия в глауконитах является метод с использованием 2%-ного раствора лимонной кислоты.

Таким образом, можно сделать вывод, что содержащийся в глауконите калий находится в усвояемых формах и при внесении глауконита в почву будет использоваться для питания растений. Причем незначительное количество водорастворимых форм калия позволяет отнести глауконит к удобрениям пролонгированного действия, рекомендуемым к применению на кислых почвах.

Невысокое по сравнению с другими видами простых калийных удобрений содержание основного питательного элемента – калия в глауконитовом концентрате позволяет считать наиболее рациональным способом его применения – использование в составе комплексных удобрений. Однако в этом случае возможно проявление эффекта антагонизма отдельных ингредиентов удобрений. В частности, наличие в составе глауконита от 15 до 25% полуторных оксидов (алюминия и железа) предопределяет возможность протекания процессов ретроградации фосфора. Для установления возможности протекания вторичных химических взаимодействий была проведена серия опытов по исследованию изменения содержания отдельных форм фосфора (усвояемой и водорастворимой) в составе комплексных удобрений при введении в их состав глауконита. Исследованы образцы комплексных удобрений на основе простого суперфосфата и глауконита, аммофоса и глауконита. Полученные образцы удобрений выдерживались в течение 60 дней. В процессе выдерживания периодически отбирались пробы и анализировалось содержание отдельных форм фосфора по стандартным методикам [386].

Основные результаты представлены на рис. 3.9, 3.10.

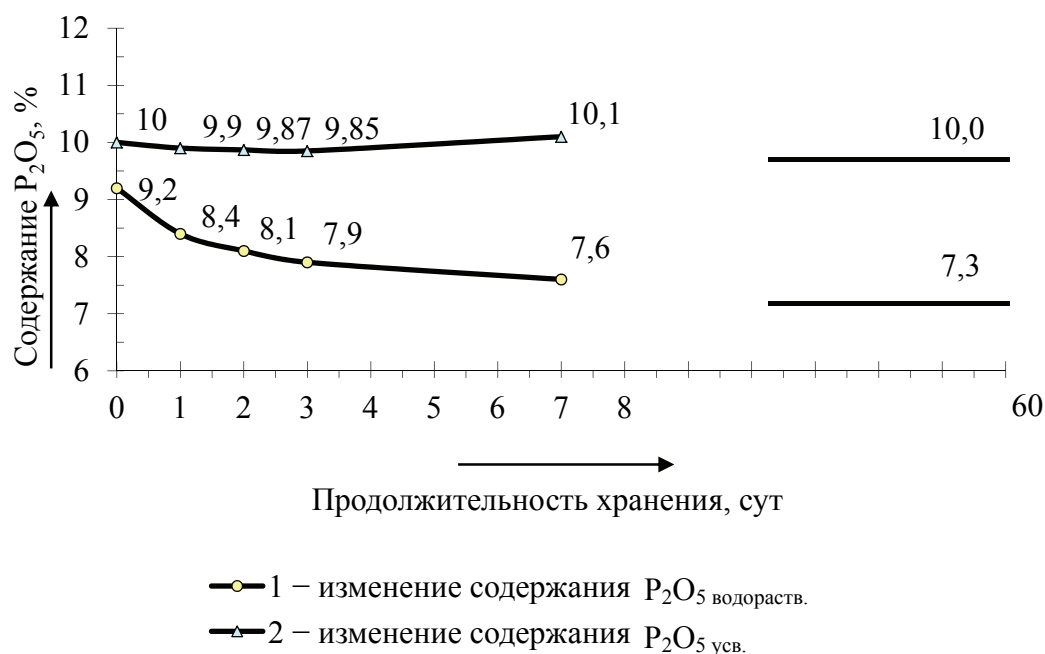


Рис. 3.9. Изменение отдельных форм фосфора в составе комплексных смешанных удобрений с использованием глауконита (на базе суперфосфата)

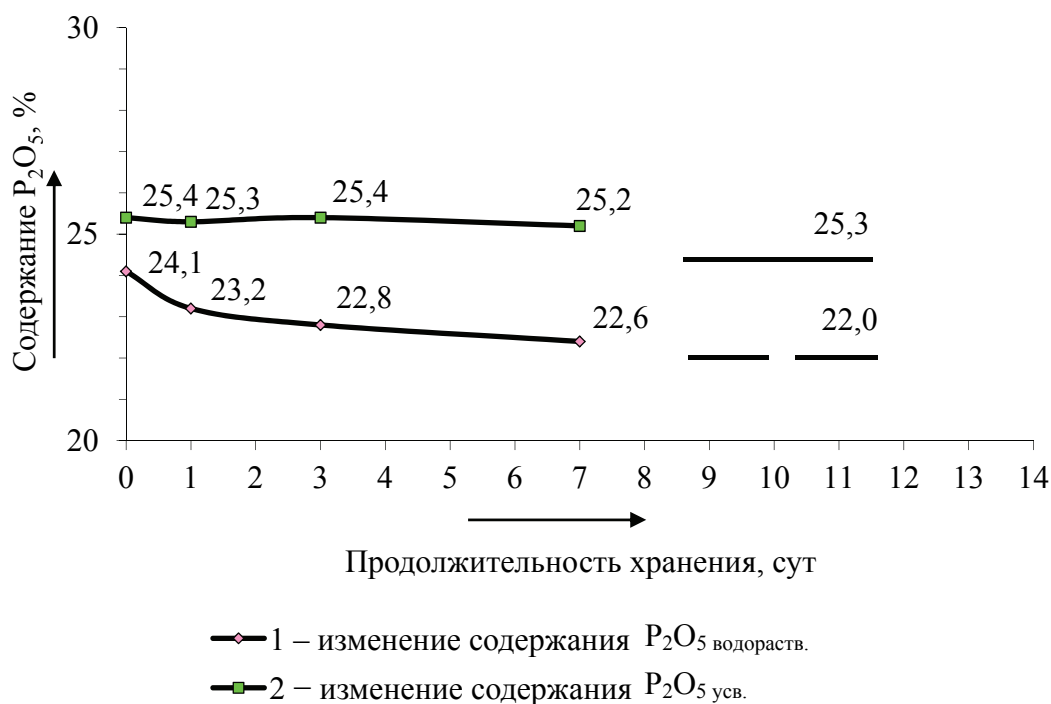


Рис. 3.10. Изменение различных форм фосфора в составе комплексных смешанных удобрений с использованием глауконита (на базе аммофоса)

Анализ результатов позволяет сделать вывод, что содержащиеся в составе глауконита полуторные оксиды фактически не оказывают негативного влияния на содержание усвояемых форм фосфора в комплексных удобрениях, что является закономерным и прогнозируемым. Содержание водорастворимых форм фосфора снижается. Однако это снижение незначительно и не превышает 1,9–2,4% за 60 сут.

Таким образом, введение глауконита в состав комплексных удобрений не оказывает негативного влияния на их качество.

### 3.4.2. Изучение возможности использования глауконитсодержащего сырья в качестве регулятора состава сложных и сложно-смешанных удобрений

Как указывалось выше, в связи с невысоким содержанием калия в глауконите наиболее эффективным направлением является применение последнего в составе комплексных смешанных либо

сложно-смешанных удобрений. Известно, что многие получаемые в промышленных условиях комплексные удобрения являются несбалансированными по отдельным питательным элементам и требуют корректировки состава. Регулирование состава удобрений путем введения минеральных добавок осуществляется и в случае превышения требований ГОСТов к содержанию питательных веществ. В связи с этим был выполнен расчет возможных рецептур комплексных бесхлорных NPK удобрений при введении в их состав глауконитового концентрата. Результаты расчетов и возможные рецептуры комплексных бесхлорных NPK удобрений представлены ниже.

**Марка 10 : 20 : 20**

|                          |          |
|--------------------------|----------|
| Сульфат аммония          | – 500 кг |
| $\text{KH}_2\text{PO}_4$ | – 220 кг |
| $\text{K}_2\text{HPO}_4$ | – 220 кг |
| Глауконит                | – 60 кг  |

***Расходные коэффициенты на 1 т***

|                                   |          |
|-----------------------------------|----------|
| Сульфат аммония                   | – 500 кг |
| ЭФК (50% $\text{P}_2\text{O}_5$ ) | – 400 кг |
| Поташ                             | – 300 кг |
| Глауконит                         | – 60 кг  |

**Марка 10 : 10 : 20**

|                          |          |
|--------------------------|----------|
| Сульфат аммония          | – 500 кг |
| $\text{KH}_2\text{PO}_4$ | – 110 кг |
| $\text{K}_2\text{HPO}_4$ | – 110 кг |
| $\text{K}_2\text{SO}_4$  | – 185 кг |
| Глауконит                | – 95 кг  |

***Расходные коэффициенты на 1 т***

|                                   |          |
|-----------------------------------|----------|
| Сульфат аммония                   | – 500 кг |
| ЭФК (50% $\text{P}_2\text{O}_5$ ) | – 200 кг |
| Поташ                             | – 300 кг |
| $\text{K}_2\text{SO}_4$           | – 105 кг |
| Глауконит                         | – 95 кг  |

**Марка 16 : 16 : 16**

|                          |          |
|--------------------------|----------|
| $\text{KH}_2\text{PO}_4$ | – 175 кг |
| $\text{K}_2\text{HPO}_4$ | – 175 кг |
| Карбамид                 | – 350 кг |
| Глауконитовый концентрат | – 300 кг |

**Расходные коэффициенты на 1 т**

|                     |          |
|---------------------|----------|
| Карбамид            | – 350 кг |
| ЭФК (52% $P_2O_5$ ) | – 309 кг |
| Поташ               | – 226 кг |
| Глауконит           | – 300 кг |

Таким образом, как показали расчеты, глауконит может использоваться для получения уравновешенных бесхлорных комплексных удобрений известных марок, пользующихся устойчивым спросом на мировом рынке. Причем введение в состав комплексных удобрений глауконита, являющегося природным сорбентом, позволяет прогнозировать улучшение структуры, физических и физико-химических свойств почв при внесении данных комплексных удобрений.

### **3.4.3. Исследование структурно-механических свойств глауконитсодержащего сырья с целью определения возможности их гранулирования и окатывания**

Как указывают авторы работ, посвященных изучению структурно-механических свойств дисперсных материалов, ни одна из известных характеристик не является универсальной и не отражает всех сторон поведения порошкообразных материалов. Например, такие характеристики, как доля просева через сито, уплотняемость, отражают текучесть порошков, но по физическому смыслу она наиболее близка к таким процессам, как просеивание, перемешивание и сепарация, а характеристика текучести по размеру сводообразующего отверстия отражает способность порошков к гравитационному истечению. Поэтому для более полной и точной характеристики целесообразно использование нескольких относительных показателей, дополняющих друг друга. Наиболее полную информацию о структурно-механических свойствах порошка дает комплексный метод Карра [387], согласно ему разделяется два случая движения порошка, для которых даются разные способы оценки. Первый случай – течение порошковой массы без нарушения ее сплошности. Характеристика порошков в таком режиме выражается термином «текучесть».

Другой случай – неустойчивый, с фонтанированием и диспергированием порошка. Эта форма движения связана с аэрированием



порошка при его обрушении, истечении из емкости и называется обрушаемостью. Текучесть глауконита по методу Карра оценивали по четырем величинам: углу естественного откоса, уплотняемости, углу шпателя и слипаемости. Каждую из перечисленных величин оценивают по 25-бальной системе, и сумма баллов служит обобщенной характеристикой текучести. Оценка степени обрушаемости, то есть способности материала течь подобно жидкости вследствие естественного аэрирования, базируется на следующих показателях: текучесть, угол падения, угол разности и диспергируемость. Результаты комплексной оценки глауконита по методу Карра приведены в табл. 3.22, 3.23.

Таблица 3.22

**Комплексная характеристика обрушаемости по методу Карра**

| Влажность, % | Текучесть |      | Угол падения |      | Угол разности |      | Диспергируемость |      | Сумма баллов |
|--------------|-----------|------|--------------|------|---------------|------|------------------|------|--------------|
|              | балл      | балл | град         | балл | град          | балл | %                | балл |              |
| 1,0          | 42,0      | 16,0 | 21–24        | 21   | 18–24         | 18,0 | 77,8             | 38,9 | 93,9         |
| 3,3          | 46,5      | 18,0 | 22           | 21   | 19            | 17,5 | 63,0             | 31,5 | 78,0         |
| 39,9         | 35,5      | 12,0 | 33–39        | 16   | 8             | 8,0  | 73,4             | 36,7 | 72,7         |
| 42,0         | 38,5      | 14,5 | 24–30        | 18   | 18–25         | 18,0 | 70,8             | 35,0 | 85,5         |
| 16,0         | 45,5      | 18,0 | 34–40        | 16   | 4             | 3,0  | 75,7             | 30,0 | 67,0         |

Таблица 3.23

**Комплексная характеристика текучести по методу Карра**

| Влажность, % | Угол естественного откоса |      | Уплотняемость |      | Угол шпателя |      | Коэффициент слипаемости |      | Сумма баллов |
|--------------|---------------------------|------|---------------|------|--------------|------|-------------------------|------|--------------|
|              | град                      | балл | %             | балл | град         | балл | %                       | балл |              |
| 1,0          | 33–35                     | 21,0 | 44,0          | 2,0  | 60–64        | 12   | 46,3                    | 7    | 42,0         |
| 3,3          | 37–41                     | 18,0 | 32,0          | 9,5  | 66           | 12   | 42,2                    | 7    | 46,5         |
| 39,9         | 45–47                     | 14,5 | 39,7–43,0     | 2,0  | 63           | 12   | 50,4                    | 7    | 35,5         |
| 42,0         | 45                        | 15,0 | 39,7          | 4,5  | 71–73        | 12   | 54,3                    | 7    | 38,5         |
| 16,0         | 39                        | 18,0 | 25,0–32,0     | 13,0 | 66–68        | 12   | 61,6–71,4               | 2    | 45,5         |

Как показано в табл. 3.22, обрушаемость глауконита в зависимости от влажности колеблется от 67,0 до 93,9, что соответствует «значительной», или «высокой», то есть материал легко обрушается, при проектировании необходимо предусматривать гильзовые затворы.

Данные о текучести глауконита, полученные с использованием метода Карра, согласуются с результатами других методов. В зависимости от влажности глауконит характеризуется плохой либо неудовлетворительной текучестью.

Исследование возможности получения гранулированных NPK удобрений с использованием глауконитового концентрата проводили по следующей методике. Экстракционную фосфорную кислоту нейтрализовали в реакторе карбонатом калия (поташом) в течение 10–15 мин.

Нейтрализованную суспензию далее смешивали с азотсодержащими компонентами – сульфатом аммония, карбамидом и с ретуром в двухвальном шнеке-смесителе, после чего подвергали гранулированию в барабанном грануляторе. По результатам экспериментальных исследований оптимальная влажность смеси, подаваемой на грануляцию, должна составлять 7,5–8,5%. При этом выход целевой фракции с размером частиц 1–4 мм максимален. Оптимальное ретурное число, установленное экспериментально, составляло 2. Дифференциальная гистограмма распределения гранул удобрений для марки 16 : 16 : 16 по фракциям представлена на рис. 3.11.

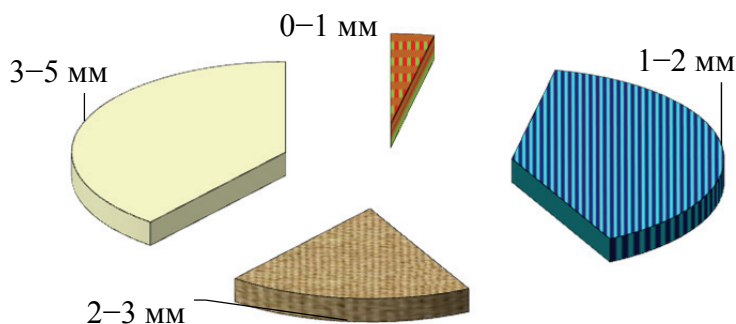


Рис. 3.11. Дифференциальная гистограмма

Статическая прочность гранул составляла не менее  $20 \text{ кгс/см}^2$ , что соответствует прочности стандартных видов комплексных удобрений, выпускаемых на предприятиях отрасли. Упрочнение гранул осуществляется на стадии сушки продукта за счет испарения воды и кристаллизации солей из пропитывающих растворов. При этом отдельные частицы прочно срачиваются друг с другом за счет образования кристаллических мостиков, связывающих отдельные частицы в прочные агломераты. Температура сушки

гранулированного продукта была равна 100°C. Остаточная влажность продукта составляла не выше 1%. В промышленных условиях сушка продукта должна осуществляться в барабанной сушилке прямотоком дымовых газов и высушиваемого продукта. Температура дымовых газов на входе в сушилку – 250–350°C, на выходе – 100–110°C.

На основании выполненного цикла исследований подтверждена возможность использования глауконитового концентрата в качестве компонента минеральных удобрений. Установлено, что содержащийся в нем калий присутствует в усвояемой растениями форме. Введение глауконита в состав комплексных удобрений не оказывает негативного влияния и не приводит к снижению содержания усвояемых форм фосфора. Можно прогнозировать особенно эффективное использование глауконита в составе удобрений на кислых почвах. Предложены рецептуры бесхлорных комплексных удобрений, содержащих глауконитовый концентрат, и проведены работы по получению этих удобрений и отработке стадии гранулирования.



### **3.5. Получение комплексных сложно-смешанных магнийсодержащих удобрений**

Большинство способов производства комплексных магнийсодержащих удобрений сводится к разложению фосфорсодержащего сырья и последующему смешению образующейся суспензии с исходным магнийсодержащим компонентом. Так, в работе [388] магнийсодержащие компоненты добавляются на конечной стадии гранулирования и сушки. Авторы [389] предлагают осуществлять разложение исходного магнийсодержащего сырья азотной кислотой с переводом его в нитрат магния с последующим добавлением в азотнокислую суспензию. Из известных способов получения NPKMg удобрений представляет интерес совместное разложение полигалита и фосфорита азотной кислотой с последующим смешением азотно-кислотной вытяжки с карбамидом и хлористым калием [81]. Большая часть производств комплексных удобрений

в Беларуси и Казахстане базируется на кислотной переработке фосфатного сырья с получением суперфосфатов либо фосфатов аммония и последующим введением в технологический процесс азот- и калийсодержащих компонентов.

Изучению влияния  $MgO$  на кислотное разложение фосфатного сырья посвящены работы [390, 391], авторами которых установлено, что в присутствии  $MgO$  степень разложения сырья значительно уменьшается, а наличие в составе доломита карбонатов приводит к дополнительному снижению общей степени разложения и повышению расходных коэффициентов по кислоте. Предлагаются разные способы исключения этого влияния, вплоть до проведения обезмагния сырья перед его переработкой в фосфорную кислоту [390, 392], что сильно усложняет технологическую схему и удорожает стоимость конечного продукта.

В связи с чем целью исследований, результаты которых представлены в настоящей главе, явилось изучение влияния магнийсодержащего сырья на процессы серно- и фосфорнокислотного разложения фосфоритов, установление способа и места введения магнийсодержащего компонента в технологический процесс.

### **3.5.1. Влияние магнийсодержащего сырья на процесс кислотного разложения в производстве комплексных фосфорсодержащих удобрений**

В качестве базовой марки удобрений выбрана одна из наиболее востребованных на рынке минеральных удобрений марка 15 : 15 : 15 : 5, которая является сбалансированным полным комплексным магнийсодержащим удобрением.

В качестве магнийсодержащего сырья использовалась мука известняковая (доломитовая) месторождения Руба, производимая на ОАО «Доломит» и содержащая, по данным химического анализа, мас. %:  $MgO$  – 18,4,  $CaO$  – 26,40,  $H_2O$  – 0,7, н. о. – 13,00.

Изучено влияние условий введения магнийсодержащего сырья, продолжительности и температуры процесса разложения, а также концентрации серной кислоты на процесс кислотного разложения и общую степень разложения фосфатного сырья.

Процесс проводили в термостатируемом реакторе. К раствору серной, фосфорной кислоты или их смеси добавляли фосфат- либо

магнийсодержащее сырье. Полученную суспензию перемешивали в течение заданного времени, при фиксированных скорости вращения мешалки и температуре расфилтровывали. Осадок и жидкую фазу анализировали на содержание различных форм фосфора по стандартным методикам. По результатам анализов рассчитывали коэффициенты разложения сырья как по содержанию водорастворимого и лимоннорастворимого  $P_2O_5$ , то есть усвояемого  $P_2O_5$  ( $K_1$ ), так и по разности между общим и лимоннорастворимым  $P_2O_5$ , то есть по содержанию неусвояемого  $P_2O_5$  ( $K_2$ ). Кроме того, рассчитывали среднее арифметическое значение  $K_1$  и  $K_2$  ( $K_p$ ):

– при сернокислотном разложении:

$$K_1 = (m(P_2O_5 \text{ вод.}) + m(P_2O_5 \text{ усв. ос.})) / m(P_2O_5 \text{ исх.});$$

– при разложении фосфорной кислотой или смесью серной и фосфорной кислот:

$$K_1 = (m(P_2O_5 \text{ вод.}) - m(P_2O_5 \text{ ЭФК}) + m(P_2O_5 \text{ усв. ос.})) / m(P_2O_5 \text{ исх.});$$

– при сернокислотном и фосфорнокислотном разложении:

$$K_2 = 1 - (m(P_2O_5 \text{ общ. ос.}) - m(P_2O_5 \text{ усв. ос.})) / m(P_2O_5 \text{ исх.});$$

$$K_p = (K_1 + K_2) / 2,$$

где  $m(P_2O_5 \text{ исх.})$  – масса  $P_2O_5$  в навеске апатита или фосфорита;  $m(P_2O_5 \text{ вод.})$  – масса водорастворимого  $P_2O_5$ ;  $m(P_2O_5 \text{ усв. ос.})$  и  $m(P_2O_5 \text{ общ. ос.})$  – массы усвояемого и общего  $P_2O_5$  в высушенном осадке;  $m(P_2O_5 \text{ ЭФК})$  – масса  $P_2O_5$  в навеске ЭФК.

Как видно из данных, представленных в табл. 3.24, совместное введение доломита с фосфатным сырьем оказывает негативное влияние как на содержание различных форм  $P_2O_5$ , которое снижается с 65,14% до 49,09%, так и на общую степень разложения фосфатного сырья, которая снижается с 66,4% до 48,46%.

Таблица 3.24

**Влияние условий введения магни- и фосфорсодержащего сырья на процесс сернокислотного разложения**

| Условия введения реагентов                           | Распределение различных форм $P_2O_5$ , % от $P_2O_5$ исх. |          |          | $K_1$ | $K_2$ | $K_p$ |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------|----------|-------|-------|-------|
|                                                      | вод.                                                       | усв. ос. | общ. ос. |       |       |       |
| Совместное разложение доломита и Ковдорского апатита | 49,09                                                      | 1,39     | 54,95    | 50,48 | 46,44 | 48,46 |

Окончание табл. 3.24

| Условия введения реагентов                                       | Распределение различных форм $P_2O_5$ , % от $P_2O_5$ исх. |          |          | $K_1$ | $K_2$ | $K_p$ |
|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------|----------|-------|-------|-------|
|                                                                  | вод.                                                       | усв. ос. | общ. ос. |       |       |       |
| Разложение доломита с последующим введением апатита через 15 мин | 65,14                                                      | 1,23     | 39,31    | 66,37 | 61,92 | 64,15 |
| Разложение апатита с последующим введением доломита через 75 мин | 63,29                                                      | 0,88     | 32,25    | 64,17 | 68,63 | 66,40 |

*Примечание.* Концентрация серной кислоты – 45 мас. %; температура – 65°C; общая продолжительность разложения – 90 мин; массовое соотношение фосфатное сырье : доломит – 1,5.

Оптимальным является стадийное разложение сырья, предполагающее введение доломита после разложения основной части апатита в одну из последующих секций реактора. Резкое снижение общей степени разложения до 48,46%, а также содержания водорастворимых и усвояемых форм фосфора при совместном введении доломита и апатита обусловлено присутствием в системе магния, который, согласно [390, 391], оказывает негативное влияние на процесс разложения фосфатного сырья. При введении исходных реагентов норма расхода серной кислоты рассчитывалась на совместное разложение апатита и доломита, поэтому в случае введения апатита в начале процесса количество серной кислоты оказывается в избытке, что способствует достижению максимальной степени разложения сырья ( $K_p = 66,40\%$ ).

Результаты исследования влияния температуры на общую степень разложения апатита в присутствии доломита представлены в табл. 3.25. Максимальная степень разложения 96,37% достигается при температуре 90°C, однако в процессе разложения наблюдалось существенное загустевание суспензии вплоть до полной потери текучести. Данный факт обусловлен негативным влиянием образующихся фосфатов магния, что подтверждается литературными данными. Дополнительное введение жидкой фазы до достижения достаточной текучести, обеспечивающей возможность дальнейшей переработки суспензии, приведет к существенному нарушению водного баланса и увеличению энергетических затрат на ее последующее удаление на стадии сушки [71]. Поэтому оптимальной температурой является 80°C, при которой степень



разложения достигает 91,26%, при поддержании высокой подвижности образующейся суспензии.

Таблица 3.25

**Влияние температуры на процесс сернокислотного разложения**

| Температура, °С | Распределение различных форм $P_2O_5$ , % от $P_2O_5$ исх. |          |          | $K_1$ | $K_2$ | $K_p$ | Вязкость, мПа·с |
|-----------------|------------------------------------------------------------|----------|----------|-------|-------|-------|-----------------|
|                 | вод.                                                       | усв. ос. | общ. ос. |       |       |       |                 |
| 65              | 63,29                                                      | 0,88     | 32,25    | 64,17 | 68,63 | 66,4  | 1298            |
| 70              | 87,12                                                      | 0,59     | 11,5     | 87,71 | 89,09 | 88,4  | 1375            |
| 80              | 92,01                                                      | 0,24     | 9,97     | 92,25 | 90,27 | 91,26 | 1543            |
| 90              | 95,19                                                      | 0,6      | 3,66     | 95,79 | 96,94 | 96,37 | 3157            |

*Примечание.* Концентрация серной кислоты – 45 мас. %; общая продолжительность разложения – 90 мин; введение доломита через 75 мин от начала процесса; массовое соотношение фосфатное сырье : доломит – 1,5.

Из анализа результатов исследования влияния продолжительности процесса на общую степень разложения апатита в присутствии доломита, представленных в табл. 3.26, следует, что основное разложение сырья протекает в течение первых 90 мин, а при дальнейшем увеличении времени разложения до 180 мин и более наблюдается загустевание суспензии вплоть до полной потери текучести. Это объясняется протеканием процесса роста и формирования частиц сульфата кальция, образующегося как при разложении фосфатного сырья, так и доломита, что делает невозможной последующую переработку образующейся суспензии по существующей технологии. Таким образом, оптимальная продолжительность процесса должна составлять 90–120 мин. Однако даже в оптимальных условиях общая степень разложения при использовании только серной кислоты не превышает 90–92%. Поскольку для выхода на заданную марку удобрений, согласно технологическим балансам, необходимо дополнительное введение фосфора в состав фосфорной кислоты, то представляет интерес изучение процесса разложения магни- и фосфорсодержащего сырья смесью серной и фосфорной кислот.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что при совместном разложении фосфатного и магнийсодержащего сырья смесью кислот коэффициент разложения увеличивается по сравнению с разложением только серной кислотой с 90–92% до 97,55% (табл. 3.27).

Таблица 3.26

**Влияние продолжительности процесса  
на сернокислотное разложение магни- и фосфорсодержащего сырья**

| Продолжи-<br>тельность,<br>мин | Распределение различных<br>форм $P_2O_5$ , % от $P_2O_5$ исх. |          |          | $K_1$ | $K_2$ | $K_p$ | Вязкость,<br>мПа·с |
|--------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------|----------|-------|-------|-------|--------------------|
|                                | вод.                                                          | усв. ос. | общ. ос. |       |       |       |                    |
| 30                             | 69,75                                                         | 0,32     | 30,84    | 70,07 | 69,48 | 69,77 | 1065               |
| 90                             | 87,12                                                         | 0,59     | 11,5     | 87,71 | 89,09 | 88,40 | 1353               |
| 120                            | 87,72                                                         | 0,85     | 14,73    | 88,57 | 86,12 | 87,34 | 1521               |
| 180                            | 90,62                                                         | 1,29     | 13,62    | 91,91 | 87,67 | 89,79 | 1738               |
| 240                            | 88,95                                                         | 1,57     | 11,07    | 90,52 | 90,50 | 90,51 | 2954               |

*Примечание.* Концентрация серной кислоты – 45 мас. %; температура – 70°C; введение доломита через 80% времени от начала процесса; массовое соотношение фосфатное сырье : доломит – 1,5.

Таблица 3.27

**Результаты исследования  
процесса разложения сырья смесью серной и фосфорной кислот  
(время разложения – 90 мин; температура – 80°C)**

| Содержание кислоты<br>в жидкой фазе, мас. % |           | Содержание различных форм $P_2O_5$<br>в осадке, % от $P_2O_5$ исх. |               | $K_2$ , % |
|---------------------------------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------|---------------|-----------|
| серной                                      | фосфорной | $P_2O_5$ общ.                                                      | $P_2O_5$ усв. |           |
| 25                                          | 10        | 8,05                                                               | 1,08          | 93,03     |
| 35                                          | 14        | 3,01                                                               | 0,56          | 97,55     |
| 45                                          | 18        | 27,52                                                              | 1,11          | 73,59     |
| 55                                          | 22        | 4,8                                                                | 1,13          | 96,33     |
| 63,62                                       | 25        | 8,04                                                               | 0,47          | 92,43     |

Выполненный цикл исследований позволил установить оптимальный технологический режим, обеспечивающий достижение высокой степени разложения фосфатного сырья при введении доломита на стадии разложения в производстве магнийсодержащих комплексных удобрений путем организации процесса разложения в две стадии: первоначальное разложение фосфатного сырья смесью серной и фосфорной кислот при поддержании оптимальных концентраций в жидкой фазе серной и фосфорной кислот с последующим введением магнийсодержащего сырья – доломита в одну из последующих секций реактора; температура разложения составляет 80°C; суммарная продолжительность стадии разложения – 90–120 мин. Общая степень разложения сырья достигает 96,85%. Последующее введение в образующуюся фосфорнокислую суспензию

азотсодержащего компонента в составе аммиака и карбамида, а также калийсодержащего компонента – хлорида калия в частично либо полностью нейтрализованную суспензию обеспечит получение полных комплексных магнийсодержащих удобрений с высокими физико-механическими свойствами и технико-экономическими показателями производства.

### **3.5.2. Конверсионные процессы, протекающие при получении комплексных магнийсодержащих удобрений**

Качество минеральных удобрений, производимых на всех предприятиях Беларуси, Казахстана и других стран СНГ, регламентируется соответствующей нормативной документацией. При этом основными регламентируемыми показателями является содержание питательных элементов, а также физические свойства продукта. В то же время для выхода на зарубежные рынки, согласно требованиями, действующим на территории стран ЕС, эти продукты (вещества) подлежат процедуре перерегистрации в соответствии с регламентом REACH, принципиальным отличием которого является необходимость указания всех идентификационных показателей веществ, включая химический состав (в том числе примеси и добавки), молекулярную и структурную формулу одно- и многокомпонентных веществ, ЕС-наименование и другие идентификаторы. Очевидно, что введение соединений магния будет сопровождаться протеканием дополнительных химических процессов и приводить к усложнению фазового состава получаемых комплексных удобрений. В связи с этим авторами выполнен цикл исследований по изучению конверсионных процессов, протекающих при добавлении различных видов магнийсодержащего сырья на отдельных технологических стадиях получения комплексных NP и NPK удобрений.

В качестве базовой марки NP удобрения использовали удобрение на основе фосфатов аммония, полученное путем аммонизации экстракционной фосфорной кислоты до заданных значений pH по традиционной технологии получения аммофоса [393]. Количество вводимой магнийсодержащей добавки рассчитывали исходя из его содержания в целевом продукте 2 и 5 мас. % в пересчете на MgO. При введении соединений магния в расчете на 2 мас. % MgO аммонизацию фосфорнокислой суспензии проводили

до pH 4,5, а при расчете на 5 мас. % MgO – до pH 4,1. В качестве магнийсодержащей добавки использовали основную карбонат магния квалификации «ч» с содержанием 41,5 мас. % MgO и сульфат магния квалификации «ч».

В качестве базовой марки NPK удобрения выбрана одна из наиболее востребованных на мировом рынке минеральных удобрений марка 15 : 15 : 15, которая является уравновешенным полным комплексным удобрением. Так, по информации, представленной на конференции «Argus FSU Fertilizer 2015. Production and Logistic», удельная доля этой марки удобрения в общем объеме российского экспорта комплексных удобрений в 2015 г. составляла 20% [394]. Количество вводимой магнийсодержащей добавки составляло 5 мас. % в пересчете на MgO в продукте. В качестве магнийсодержащей добавки использовали муку известняковую (доломитовую) производства ОАО «Доломит» (Беларусь) с суммарной массовой долей карбонатов кальция и магния не менее 80 мас. %. Dolomit вводили на стадии кислотного разложения фосфатного сырья по разработанной двухстадийной схеме, обеспечивающей в оптимальных условиях достижение максимальной степени разложения сырья при поддержании оптимального технологического режима [250]. В качестве фосфатного сырья использовали коворский апатитовый концентрат, содержащий, мас. %:  $P_2O_5$  общ. – 38,2%, CaO – 52,92%, MgO – 1,93%,  $Fe_2O_3$  – 0,39%,  $Al_2O_3$  – 1,26%, F – 1,1%, влага – 0,42%.

Для проведения качественных и количественных анализов при идентификации фазового состава пробы, отбираемые на отдельных технологических стадиях, анализировали на содержание соответствующих элементов с использованием общепринятых стандартных методов. Колориметрические определения проводили с применением спектрофотометра SP 8001 (Тайвань), пламенно-фотометрические – на фотометре пламенном автоматическом PFP7 фирмы JENWAY (Англия). При моделировании процессов кислотного разложения использовали термостат жидкостный модели 5OK-15/0.05 (Беларусь). Точность регулирования температуры – 0,05°C. Для определения влажности образцов, а также их термообработки в изотермических условиях использовали анализатор влажности MA 30 Sartorius (Германия). Рентгенофазовый анализ проводили с применением рентгеновского дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker (США). Межплоскостное расстояние

рассчитывали по закону Вульфа – Брегга. При расшифровке рентгенограмм использовали базу данных [396].

Результаты химического анализа полученных NP удобрений на содержание различных форм фосфора и магния при использовании различных видов магнийсодержащей добавки представлены в табл. 3.28.

Из данных, представленных в табл. 3.28, следует, что независимо от вида магнийсодержащей добавки в целевом продукте присутствуют как растворимые в воде соединения магния и фосфора, так и нерастворимые. Доля водорастворимых соединений магния уменьшается при проведении аммонизации суспензии до более высокого значения pH. Из водорастворимых соединений магния в полученных продуктах возможно присутствие дигидрофосфата и сульфата, из нерастворимых в воде – гидрофосфата и двойных фосфатов магния-аммония.

Таблица 3.28

**Содержание отдельных компонентов в составе магнийсодержащих комплексных NP удобрений**

| Вид магнийсодержащей добавки | Содержание различных форм, мас. % |            |                  |        |
|------------------------------|-----------------------------------|------------|------------------|--------|
|                              | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>     |            | MgO              |        |
|                              | водорастворимого                  | усвояемого | водорастворимого | общего |
| Основной карбонат магния     | 46,0                              | 56,3       | 3,7              | 5,7    |
| Сульфат магния               | 42,3                              | 46,2       | 3,8              | 5,5    |
|                              | 48,6                              | 51,0       | 0,2              | 2,0    |

Как показал рентгенофазовый анализ, основной фазой полученных удобрений является дигидрофосфат аммония NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, что представляется закономерным (рис. 3.12, 3.13). Однако рефлексy других фаз на рентгенограммах удобрений с содержанием соединений магния в количестве 2% MgO незначительны и не идентифицируются. В связи с этим приведенные на рис. 3.12, 3.13 данные рентгенофазового анализа относятся к удобрениям, содержащим 5% MgO. Рефлексy примесей, присутствующих в продукте, полученном при использовании добавки основного карбоната магния (рис. 3.12), идентифицируются и на рентгенограмме продукта, полученного при введении добавки сульфата магния (рис. 3.13). Вместе с тем на рентгенограмме последнего наблюдаются и более интенсивные рефлексy примесей, в частности, в областях 2θ, равных 11–12, 20–22, 28–30°.

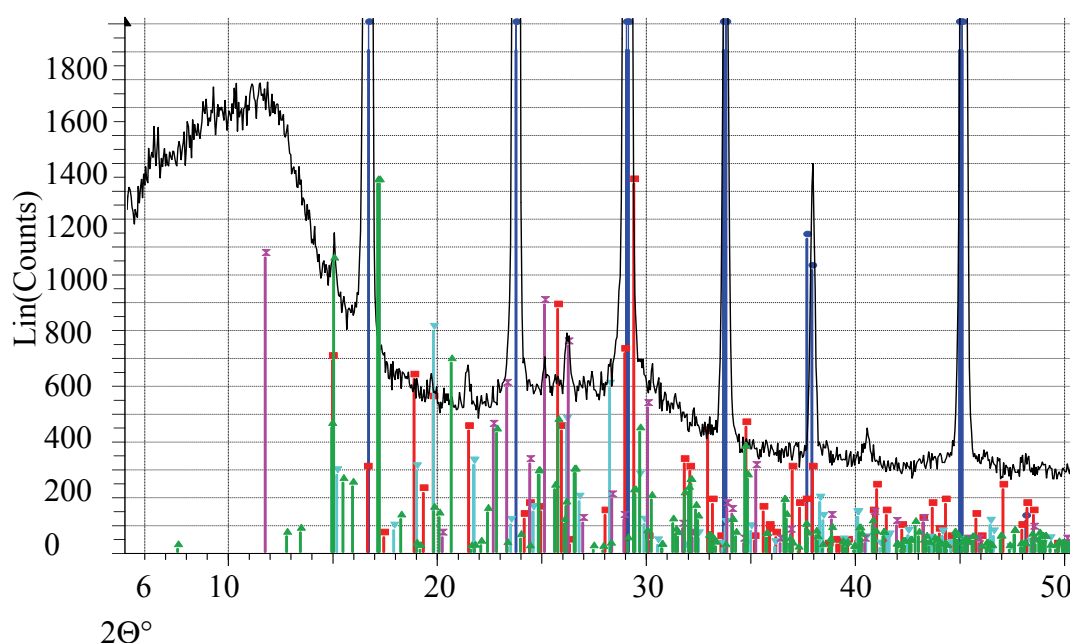
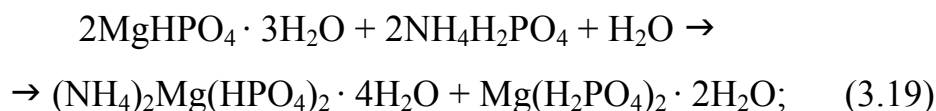
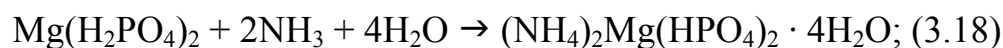
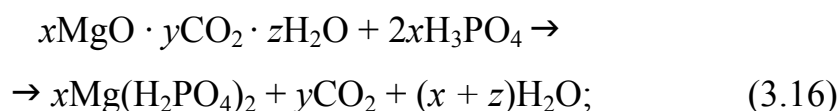


Рис. 3.12. Рентгенограмма удобрения с добавкой основного карбоната магния:  
фаза ● –  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ; магнийсодержащие фазы:  
■ –  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; ▽ –  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  
× –  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ; ▲ –  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Очевидно, что при добавлении к фосфорной кислоте основного карбоната магния с последующей аммонизацией и сушкой образующейся суспензии будет происходить образование, наряду с фосфатами аммония, иных магний- и фосфорсодержащих соединений. По данным рентгенофазового анализа, в этом продукте идентифицируются: гидро- и дигидрофосфаты магния  $\text{MgHPO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , а также двойной гидрофосфат магния-аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Образование указанных выше соединений может происходить в результате протекания следующих химических реакций:





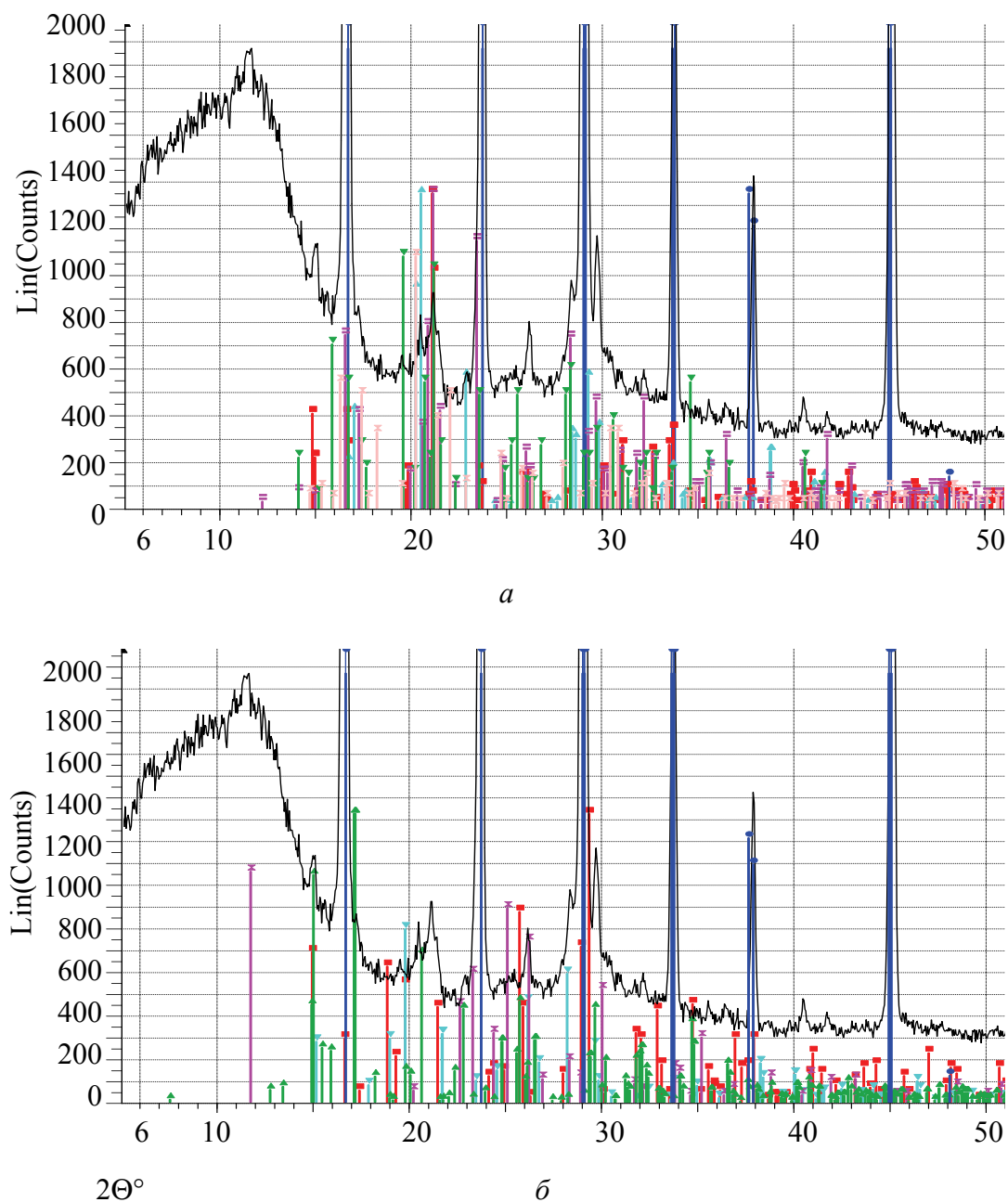
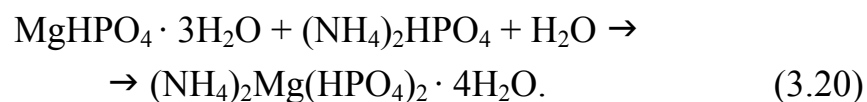


Рис. 3.13. Рентгенограмма удобрения с добавкой сульфата магния:

фаза ● –  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ;

*a* – сульфатные фазы: ■ –  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; ✕ –  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; ▲ –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;

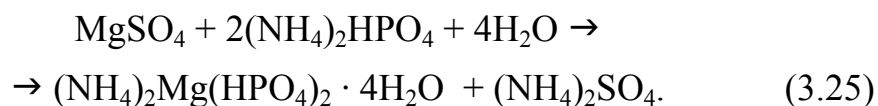
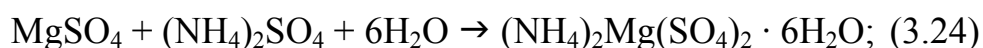
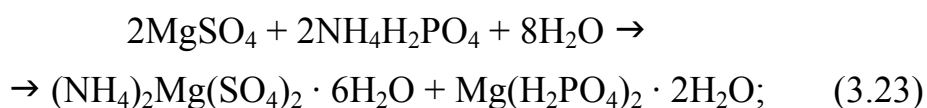
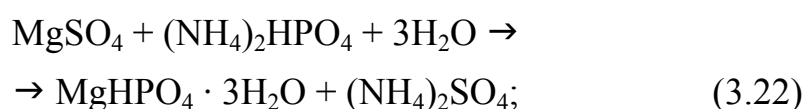
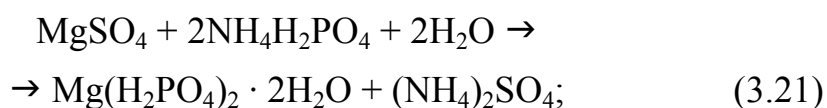
□ –  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; ▼ –  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;

*б* – фосфатные фазы: ■ –  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; ▼ –  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;

✕ –  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ; ▲ –  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

При идентификации фазового состава продукта, полученного при использовании в качестве магнийсодержащей добавки сульфата магния, в первую очередь была проанализирована возможность присутствия в целевом продукте гидратов сульфатов магния. При этом установлено, что наиболее вероятными фазами являются  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Однако для этих фаз не характерны рефлексy при  $2\Theta$ , равном  $28,5^\circ$ ;  $29,8^\circ$  и некоторых других. С другой стороны, на рентгенограмме исследуемого продукта наблюдаются все рефлексy, в том числе и указанные, характерные для сульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , а также двойных сульфатов магния-аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ . Наличие этих соединений указывает на протекание реакций обменного взаимодействия между сульфатом магния и фосфатами аммония, продуктами которых и являются фосфаты магния. Из рис. 13, б следует, что все рефлексy магни- и фосфорсодержащих фаз, входящих в состав удобрения с добавкой основного карбоната магния, присутствуют также на рентгенограмме удобрения с добавкой сульфата магния.

На основании полученных данных можно заключить, что при введении магния даже в виде растворимого сульфата происходит его частичная конверсия с образованием сульфата аммония, нерастворимых в воде фосфатов магния, а также двойных сульфатов и фосфатов магния-аммония по схемам:



Результаты рентгенофазового анализа полученных  $\text{NPKMg}$  удобрений, приведенные в табл. 3.29, позволяют сделать вывод, что основными фосфатными фазами в полученных удобрениях являют-

ся кислые ортофосфаты кальция, аммония, аммония-калия. Из полимерных фосфатов возможно присутствие полифосфатов аммония и дифосфатов аммония, кальция, аммония-кальция. Идентификация этих соединений соответствует результатам химического анализа по наличию в удобрениях водорастворимых и усвояемых орто- и полифосфатов, а также нерастворимых в воде солей аммония.

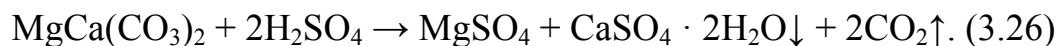
Таблица 3.29

**Фазовый состав NPKMg удобрений**

| Фаза                                                         | Структурные формулы                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Основные соединения, содержащие фосфор, азот, калий, кальций | KCl, CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> · NH <sub>4</sub> Cl, Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , CaHPO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CaSO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> Ca <sub>5</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> · H <sub>2</sub> O |
|                                                              | NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> , K)H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|                                                              | NH <sub>4</sub> Cl, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (K, NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Полифосфаты                                                  | (NH <sub>4</sub> PO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , CaH <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , NH <sub>4</sub> CaHP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                                                                                   |
| Магнийсодержащие соединения                                  | MgSO <sub>4</sub> · nH <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> MgCa(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O, Mg(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O                                                                                                                                                                                                   |
|                                                              | MgHPO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O, NH <sub>4</sub> MgPO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O                                                                                                                                                                                                                                                                                         |

Основными азотсодержащими фазами являются карбамид, хлорид аммония, продукт их взаимодействия CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · NH<sub>4</sub>Cl, фосфаты и сульфаты аммония, двойные аммонийные соли. Присутствие хлорида аммония подтверждает протекание взаимодействия хлорида калия с различными фосфатами и сульфатами с образованием сульфата калия, двойных солей калия-аммония и калия-кальция. Указанные соединения, а также непрореагировавший хлорид калия являются основными калийсодержащими фазами в полученных удобрениях.

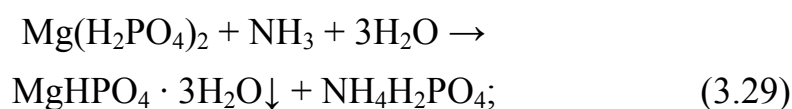
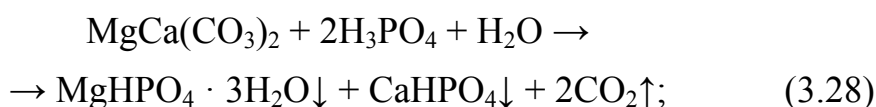
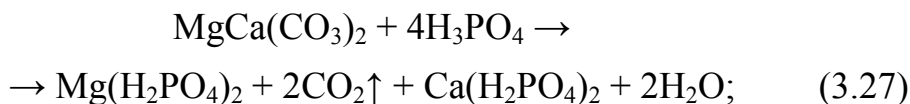
Соединения магния представлены различными сульфатами и фосфатами. По данным рентгенофазового анализа, в состав продуктов могут входить сульфаты магния MgSO<sub>4</sub> · nH<sub>2</sub>O с n = 1–7. На стадии сушки удобрений происходит частичная дегидратация данных кристаллогидратов, поэтому более вероятно присутствие соединений с меньшим содержанием кристаллизационной воды. Поскольку доломит вводили в реакционную смесь на начальной стадии, то процесс образования сульфата магния можно представить уравнением реакции:



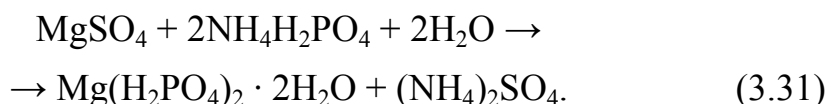
Кристаллизация гидратов сульфата магния происходит, очевидно, в процессе упаривании суспензии.

Еще одним процессом, протекающим при получении магнийсодержащих удобрений, является образование кислых фосфатов магния или двойных фосфатов аммония-магния:

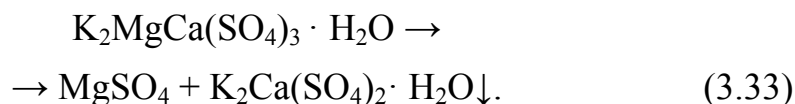
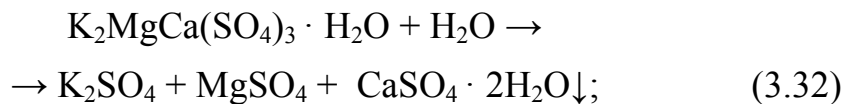
**из доломита (на стадии кислотного разложения или аммонизации):**



**из сульфата магния (на стадии упаривании суспензии и сушки продукта):**



Подтверждением участия соединений магния в процессах конверсии хлорида калия является также образование полигалита  $\text{K}_2\text{MgCa}(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . По данным авторов [397], одним из способов получения этой тройной соли является ее кристаллизация при упаривании водного раствора, содержащего сульфаты калия, магния и гипс. Полигалит растворяется в воде инконгруэнтно с образованием гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или сингенита  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Таким образом магний, содержащийся в составе полигалита, является водорастворимым:



В результате выполненного цикла исследований установлено протекание процессов обменного взаимодействия с участием магнийсодержащих компонентов, вводимых в состав комплексных удобрений в виде карбонатов и сульфатов магния и приводящих к

образованию двойных сульфатов магния-аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , гидро- и дигидрофосфатов магния  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , а также двойного гидрофосфата магния-аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . При использовании в качестве исходного магнийсодержащего компонента сульфата магния, кроме того, идентифицируются гидраты  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

В случае использования в качестве магнийсодержащего сырья для получения комплексных NPK удобрений доломита, вводимого на стадии кислотного разложения фосфатного сырья, в состав продуктов могут входить сульфаты магния  $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с  $n = 1-7$ . Еще одним процессом, протекающим при получении магнийсодержащих NPK удобрений, является образование кислых фосфатов магния или двойных фосфатов аммония-магния. Подтверждением участия соединений магния в процессах конверсии хлорида калия является образование полигалиита  $\text{K}_2\text{MgCa}(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Независимо от природы магнийсодержащего соединения, используемого при получении магнийсодержащих удобрений на основе фосфатов аммония, магний и связанный с ним фосфор будут присутствовать в конечном продукте как в растворимой, так и в нерастворимой в воде форме, соотношение между которыми определяется значением pH суспензии на стадии ее аммонизации.

### 3.5.3. Технологическая схема производства комплексных магнийсодержащих удобрений

На основании результатов исследований разработана новая ресурсосберегающая технология получения комплексных магнийсодержащих удобрений. Предлагаемый технологический процесс является гибким, конкретная марка и состав выпускаемого комплексного удобрения могут изменяться путем изменения расходных норм по отдельным ингредиентам сырья, параметров технологического режима, а также путем изменения вида фосфорсодержащего сырья (фосфатного сырья либо экстракционной фосфорной кислоты), что обеспечивает производство конкретных марок с учетом требований сельхозпроизводителей.

Технологическая схема получения комплексных магнийсодержащих удобрений предусматривает использование в качестве фосфорсодержащего компонента как фосфатное сырье, так и фосфорную

кислоту, а в качестве магнийсодержащего компонента – доломит или сульфат магния, и включает следующие основные стадии.

*Прием сырья в цех.* Осуществляется по существующей на предприятии схеме.

*Разложение исходного сырья с целью получения фосфорнокислой суспензии.* Технология предусматривает поэтапное разложение фосфатного сырья и доломита в каскаде из четырех реакторов, снабженных скоростными мешалками. Причем фосфатное сырье подается в первый реактор, а доломит – в третий.

В первый реактор осуществляется дозирование серной и фосфорной кислот из напорных баков. В каскаде реакторов происходит процесс поэтапного разложения фосфатного сырья и доломита при температурах 70–80°C с получением фосфорнокислой пульпы. Суммарный объем реакторов должен обеспечивать общее время пребывания суспензии в каскаде 2 ч. В четвертый реактор из бункера дозируется карбамид для смешения с фосфорнокислой суспензией. Как показали экспериментальные исследования, в случае подачи карбамида в реактор частичного разложения карбамида не наблюдается.

В то же время за счет протекания процессов аддуктообразования карбамида с дигидратом сульфата кальция и дигидрофосфатом кальция происходит выделение в жидкую фазу кристаллизационной воды, что сопровождается увеличением текучести и подвижности суспензии.

*Нейтрализация фосфорнокислой суспензии в трубчатом реакторе.* Нейтрализация фосфорнокислой суспензии аммиаком осуществляется в трубчатом реакторе до мольного соотношения  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1,00\text{--}1,05$ . Концевая часть трубчатого реактора установлена в аппарате БГС, куда через форсунки вводится аммонизированная суспензия. Температура аммонизированной суспензии на выходе из трубчатого реактора поддерживается в пределах 110–115°C за счет экзотермического эффекта реакции нейтрализации свободной фосфорной и серной кислот, содержащихся в фосфорнокислой суспензии либо подаваемых на нейтрализацию в виде самостоятельных потоков, а также за счет дополнительной подачи острого пара.

*Гранулирование и сушка продукта в аппарате БГС.* Процесс гранулирования и сушки нейтрализованного продукта происходят в аппарате БГС.



Аммонизированная суспензия из трубчатого реактора при помощи сжатого воздуха через пневмомеханические форсунки напыляется на завесу продукта. Температура продукта на выходе из аппарата БГС поддерживается 90–110°C. Массовая доля воды в продукте на выходе из аппарата не более 1%.

Парогазовая смесь из аппарата БГС, содержащая фтористые соединения, аммиак, оксиды азота, оксид углерода, а также пыль, направляется на очистку в систему абсорбции.

*Ввод хлорида калия и сульфата магния в процесс.* Мелкокристаллический хлористый калий из бункеров по тракту ретурна вводится непосредственно в аппарат БГС. В случае введения магнийсодержащего компонента в виде кристаллического сульфата магния последний включается в процесс по той же схеме, что и хлористый калий.

*Классификация высушенного продукта, охлаждение и отгрузка готового продукта, очистка отходящих газов по стадиям процесса* – указанные стадии представляют стандартные технологические операции.

Таким образом, разработанная новая ресурсосберегающая технология обеспечивает расширение ассортимента выпускаемых марок комплексных магнийсодержащих удобрений пролонгированного действия с улучшенными физическими свойствами, а также оптимизацию расхода фосфатного сырья при значительном снижении объемов образующихся твердых отходов.



### **3.6. Получение комплексных удобрений пролонгированного действия с вермикулитом**

Одним из перспективных направлений снижения негативного антропогенного воздействия на почву является обогащение почвы веществами, обладающими высокими поглонительными свойствами. Таким идеальным веществом может служить вспученный вермикулит [396]. Вспученный вермикулит обладает высокой поглонительной способностью. Так, водопоглощение его может составлять почти 500% по массе. Вспученный вермикулит быстро

впитывает влагу и затем постепенно отдает ее, создавая длительную влажную среду для питания корней растений. В сельском хозяйстве вспученный вермикулит используют для улучшения структуры почв, поэтому его называют еще «агрономической» горной рудой.

Для рынка Казахстана вермикулит является относительно новым материалом, хотя он широко используется в других странах. Вспученный вермикулит имеет около 200 областей применения. Однако одним из наиболее перспективных направлений представляется применение вермикулита в качестве компонента удобрительных композиций, что позволяет усилить агрохимический эффект комплексных минеральных удобрений [397–399], а также обеспечить значительную экономическую и экологическую эффективность [400–402]. Так, при внесении в почву традиционных водорастворимых фосфорных удобрений часть водорастворимых форм фосфора вымывается, а иногда в значительных количествах. Вермикулит, имея в своем составе различные химические элементы (калий, магний, кальций, железо, марганец, кремний и др.), может служить активным стимулятором роста растений. Кроме того, в продуктах переработки фосфоритовых руд могут содержаться токсичные компоненты – фтор, редкоземельные элементы, радионуклиды, которые могут поглощаться и задерживаться вермикулитом [396]. Вследствие этого комплексные удобрения, полученные на основе природных агрономических руд, в частности фосфоритовой мелочи и вермикулита, в отличие от искусственных химических удобрений, находясь с окружающей средой в природном равновесии, экологически безвредны и обеспечивают необходимый пролонгирующий эффект. Известен ряд опубликованных работ по совместному использованию фосфоритной муки и вермикулита в качестве компонентов удобрительных композиций [402–404].

В последние время производство доступных однокомпонентных фосфорных удобрений в Республике Казахстан и ряде стран СНГ практически свернуто, а высокие цены на комплексные минеральные удобрения сделали их недоступными для большинства сельхозпроизводителей [405]. Основная часть произведенных фосфорсодержащих минеральных удобрений вывозится за рубеж. В сложившейся ситуации особую актуальность приобретает производство дешевых и эффективных минеральных удобрений на основе имеющихся местных природных ресурсов некондиционных

фосфатных руд и вермикулита, которое могло бы решить проблему обеспечения региона комплексными минеральными удобрениями пролонгированного действия [406, 407].

Несмотря на уникальность вермикулита, его агрохимическая эффективность как компонента комплексных минеральных удобрений еще недостаточно исследована, что предопределило необходимость проведения цикла исследований, результаты которых представлены в настоящей главе.

### 3.6.1. Химический и фазовый состав вермикулита

При проведении исследований по разработке составов комплексных удобрений пролонгированного действия в качестве влагоудерживающего компонента использованы пробы вермикулита Кулантауского месторождения. Химический состав вермикулита приведен в табл. 3.30.

Таблица 3.30

#### Химический состав вермикулита Кулантауского месторождения

| Содержание компонентов, мас. % |                                |     |      |                                |     |                   |                  |     |                  |
|--------------------------------|--------------------------------|-----|------|--------------------------------|-----|-------------------|------------------|-----|------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO | MgO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | MnO | H <sub>2</sub> O |
| 38,0                           | 13,5                           | 3,0 | 19,5 | 13,5                           | 2,0 | 6,5               | 6,5              | 9,5 | 5,0              |

Для проведения физико-химических исследований вермикулита применили методы рентгенографического и термогравиметрического анализа.

Рентгенографическое исследование пробы вермикулита Кулантауского месторождения производили на рентгеновском дифрактометре BrukerAXS (Германия), расшифровка дифрактограмм осуществлялась в автоматическом режиме с помощью программного комплекса EVA рентгеновского дифрактометра BrukerAXS. Дифрактограммы и приборные распечатки анализа проб вермикулита приведены на рис. 3.14 и 3.15. В результате рентгенофазового анализа определены основные кристаллические фазы.

Основными кристаллическими фазами для исходного (необожженного) вермикулита определены: вермикулит –  $2M(Mg_{2.36}Fe_{0.48}Al_{0.16})(Al_{1.28}Si_{2.72})O_{10}(OH)_2(H_2O)_{4.32}MgO_{0.32}$ ; алюмосиликаты кальция –  $Ca_{5.6}Al_{2.3}Si_{12}O_{48}$ ;  $Ca_{49.1}Al_{96}Si_{96}O_{384}$ .

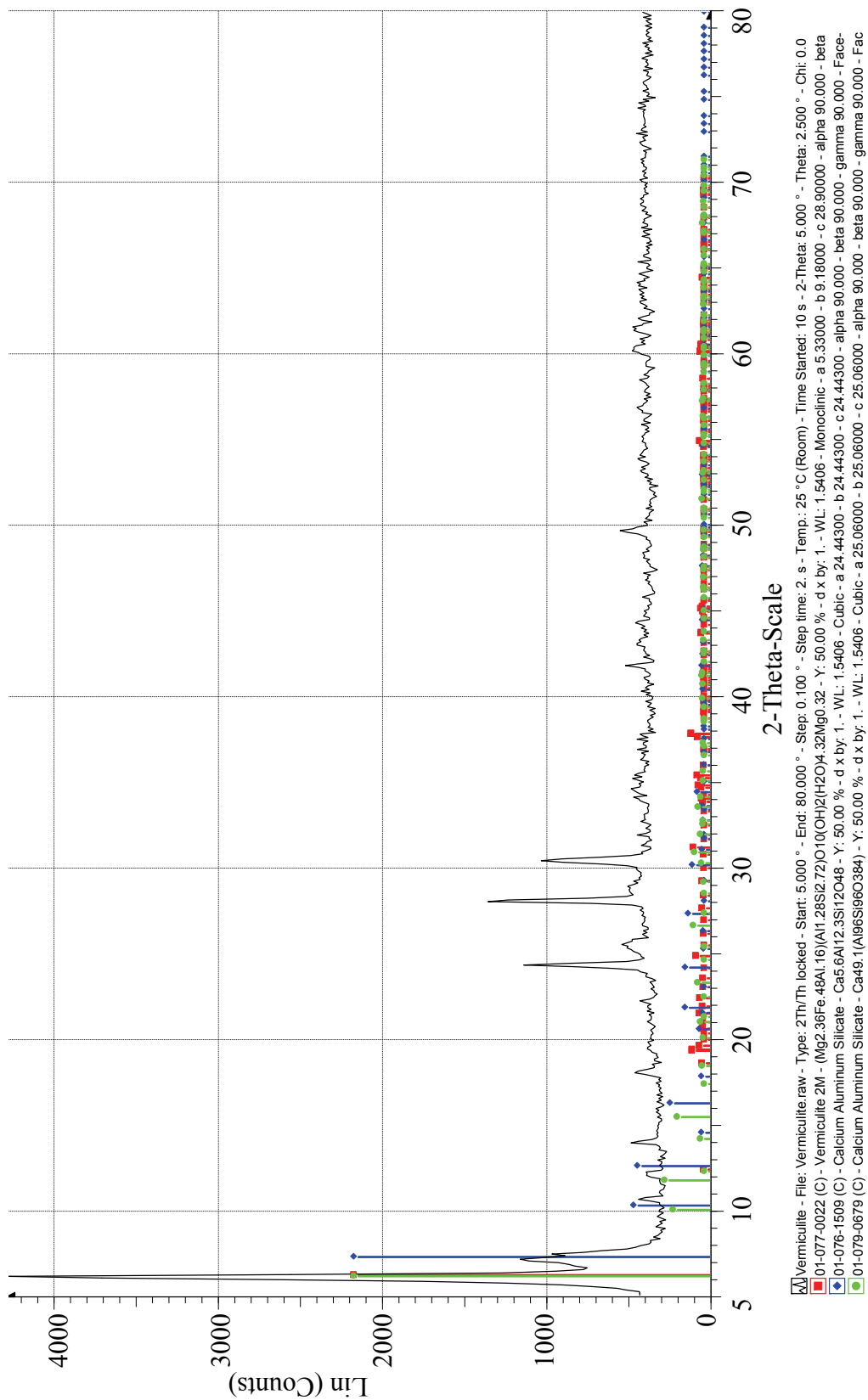


Рис. 3.14. Дифрактограмма исходного вермикулита Кулантауского месторождения

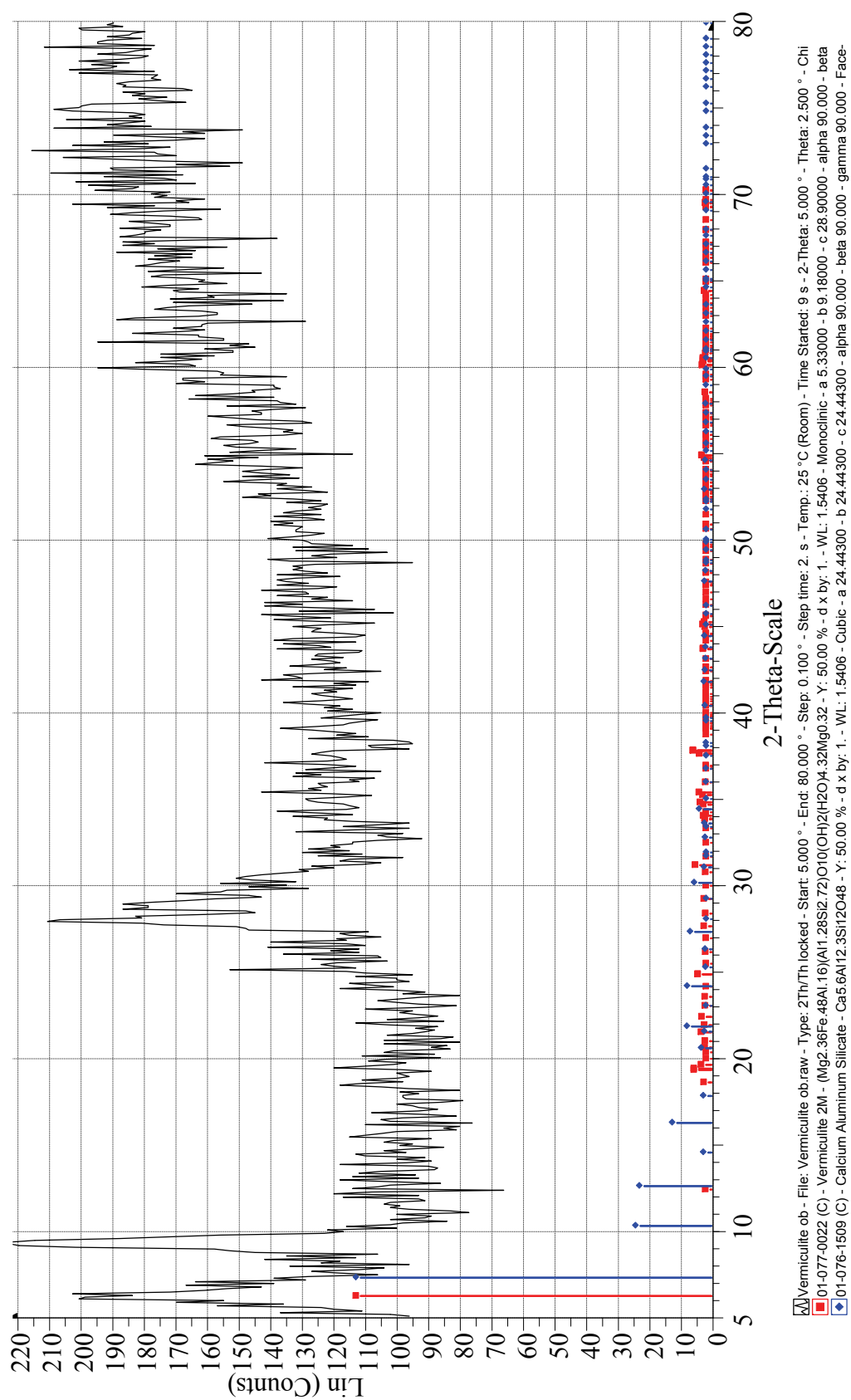


Рис. 3.15. Дифрактограмма обожженного вермикулита Кулантауского месторождения

На дифрактограмме обожженного вермикулита наблюдается несколько размытый характер дифракционных отражений, что, очевидно, является следствием воздействия высокой температуры. Основными кристаллическими фазами являются также вермикулит и алюмосиликаты кальция.

Термогравиметрическое исследование пробы вермикулита выполнено с использованием современной термоаналитической системы TGA/DSC-1/1600 HF (фирмы Mettler Toledo Instruments, Швейцария) в Центре физико-химических методов исследования БГТУ (Беларусь). Полученная термограмма пробы вскрышных пород угледобычи и приборные распечатки представлены на рис. 3.16.

По результатам анализа кривых TG, DTG и DSC следует, что при нагреве вермикулита наблюдаются сложные термические превращения. 1-й эндоэффект – удаление влаги при температуре 90,7°C с потерей массы 6%; 2-й эндоэффект при 176,85°C – удаление влаги с потерей массы 7,5%. При температуре 653,4°C имеет место растянутое выделение воды (3-й эндоэффект) с потерей массы до 10%; еще 0,5% воды теряется при 917°C (4-й эндоэффект). Первые два эндоэффекта, очевидно, обусловлены потерей цеолитной воды из крупных и мелких пор, 3-й и 4-й эндоэффекты обусловлены потерей воды, присутствующей в вермикулите в форме структурных ОН-групп, удаление которых приводит к разрушению структуры цеолита. Общая потеря массы воды – 11,1%.

### 3.6.2. Изучение вспучиваемости вермикулита

Куландинский вермикулит высушивался при температуре 20–400°C, после чего его обжигали в муфельной печи при 800–900°C и затем определяли степень вспучивания, данные которых приведены в табл. 3.31.

Таблица 3.31

**Вспучиваемость вермикулита после сушки его  
при разных температурах и полной регидратации**

| Температура сушки, °C | Степень вспучивания кулантауского вермикулита |
|-----------------------|-----------------------------------------------|
| 20–25(н. у.)          | 380                                           |
| 100                   | 375                                           |
| 150                   | 378                                           |
| 200                   | 360                                           |
| 300                   | 342                                           |
| 400                   | 321                                           |



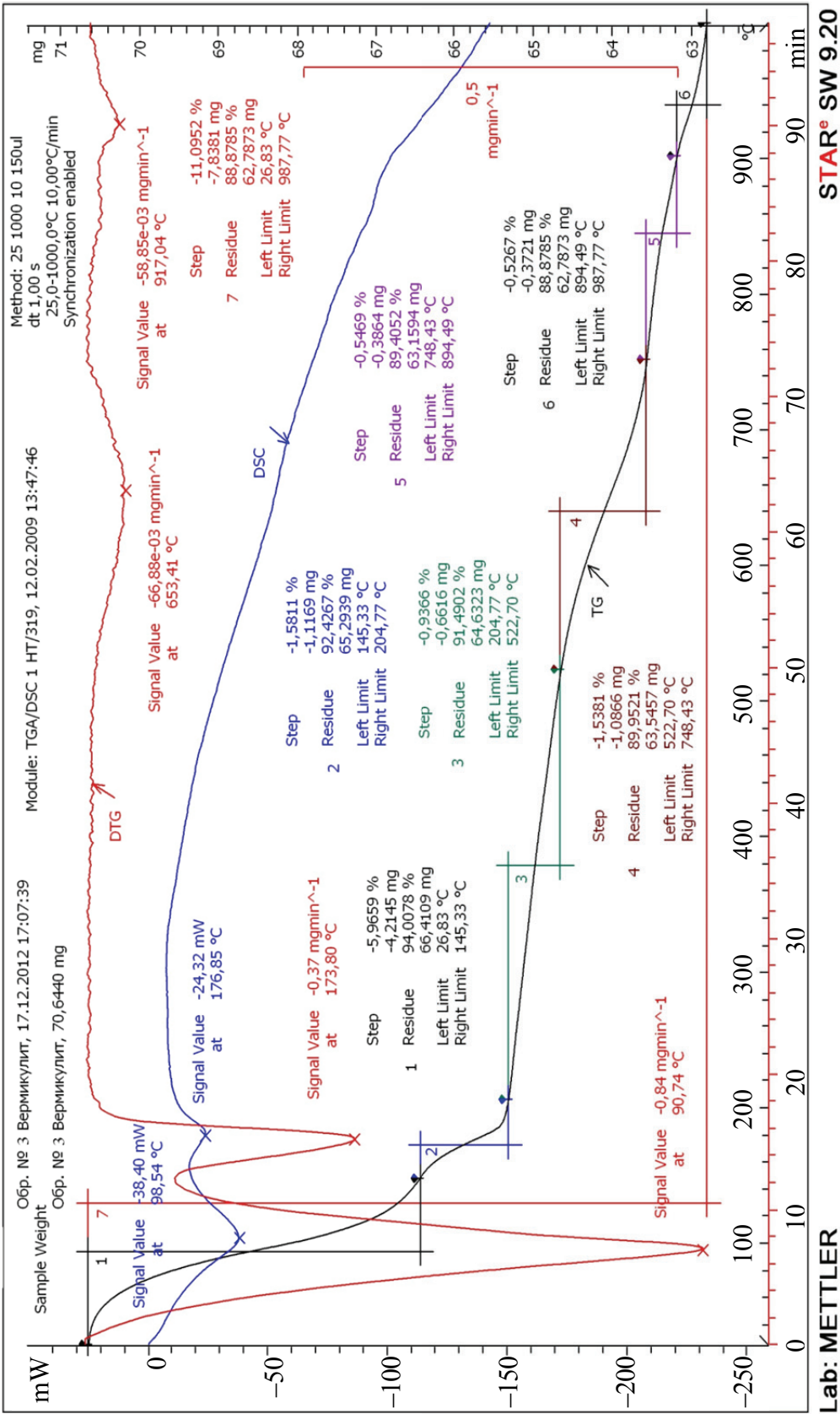


Рис. 3.16. Термограмма исходного вермикулита Кулантауского месторождения

Установлено, что сушка образцов при 200°C почти не изменяет степени вспучивания. При более высокой температуре вспучиваемость снижается. Следовательно, при восстановлении межслоевой воды вспучивание восстанавливается лишь после сушки не выше 200°C. При более высоких температурах происходят механические изменения в структуре вермикулита, вызванные частичным вспучиванием при сушке. Этим, по-видимому, и объясняется снижение вспучиваемости, несмотря на то, что межслоевая вода полностью восстановилась.

Таблица 3.32

**Зависимость степени вспучивания вермикулита  
от продолжительности его регидратации после сушки при 200°C**

| Вермикулит                 | Влажность, % | Степень вспучивания образца, % |                                 |     |     |     |
|----------------------------|--------------|--------------------------------|---------------------------------|-----|-----|-----|
|                            |              | исходного                      | регидратированного в течение, ч |     |     |     |
|                            |              |                                | 0                               | 1   | 2   | 4   |
| Куландинское месторождение | 5,2          | 370                            | 295                             | 324 | 348 | 365 |

Время восстановления вспучиваемости может быть сокращено примерно до 4 ч в случае регидратации образцов в атмосфере с влажностью 95–98%. В табл. 3.32 показана зависимость степени вспучивания вермикулита от продолжительности его регидратации после сушки при 200°C.

### **3.6.3. Физико-химические исследования и технология получения комплексных удобрений продолжительного действия с вермикулитом**

Известен способ получения медленнодействующего удобрения, по которому гранулированные природные пористые вулканические продукты, содержащие цеолиты, пропитывают минеральными растворами [408]. Однако этот способ, обеспечивающий медленнодействующий характер удобрения, обладает существенными недостатками. Поглощение минеральных солей природными цеолитами происходит в абсорбционных полостях, соединяющихся узкими отверстиями, размеры которых сопоставимы с диаметром молекул. Проникнуть через эти окна могут только те молекулы, критический диаметр которых (диаметр по наименьшей оси молекулы) меньше диаметра входного окна.

По этой причине цеолиты широко используются в качестве ионообменных и молекулярных сит (сепараторов). Но в рассматриваемом случае эти качества являются негативными. Так как процесс идет на молекулярном уровне, то для достижения высокой степени насыщения гранул минеральными солями требуются большие затраты времени, а при малом времени пропитки степень заполнения гранул будет незначительной. Эти же причины затрудняют массоперенос минеральных солей из гранул в почву, и та их часть, которая содержится во внутренних зонах, останется практически неиспользованной.

Кроме того, цеолиты не могут быть насыщены растворами солей, в состав которых входят молекулы большего диаметра, – карбамида  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , аммофоса, основной компонент которого  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , суперфосфата  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и многих других.

Практический интерес представляет способ получения капсулированного медленнодействующего минерального удобрения [409], включающий пропитку раствором минеральных удобрений природных пористых гранулированных продуктов, где в качестве природных продуктов используют предварительно обожженный при  $800\text{--}900^\circ\text{C}$  сапропель и пропитку ведут с 3–4-кратным циклом в течение 5–10 мин каждый 80–90%-ным водным раствором минеральных удобрений с последующей сушкой продукта. Однако этот способ получения капсулированного медленнодействующего минерального удобрения обладает существенными недостатками. В качестве вещества, формирующего пористый каркас капсулы, используется сапропель (донный ил), который обжигается в высокотемпературной камере (при  $800\text{--}900^\circ\text{C}$ ), в результате чего образуются пористые гранулы, эффективный диаметр которых лежит в пределах  $(3\text{--}25) \cdot 10^{-3}\text{ м}$ , а пористость характеризуется величиной  $3\text{--}4\text{ м}^2/\text{г}$ . Полученные гранулы являются непрочными и легко разрушаются под действием небольшого усилия.

В результате проведенных исследований разработан новый способ получения капсулированного медленнодействующего минерального удобрения путем насыщения минеральными солями пористых капсул, отличающегося высоким содержанием адсорбированных минеральных солей. В разработанном способе в качестве природного пористого продукта, формирующего пористый каркас капсулы, используется вермикулит, который предварительно обжигается при температуре  $900^\circ\text{C}$ , в результате чего образуются прочные пористые чешуйчатые зерна.

Основным и наиболее ценным свойством вермикулита является его способность при обжиге резко увеличивать свой объем в 15–20 раз. Это явление объясняется тем, что при обжиге вода, находящаяся в чешуйках и слоях вермикулита, превращается в пар, под напором которого раздвигаются листочки слюды всегда в одном направлении, перпендикулярном спайности слюды. Вспученный таким образом вермикулит при охлаждении сохраняет приобретенный им объем с тонкими воздушными прослойками между листочками слюды, образующимися взамен водяного пара, что и придает минералу многие его ценные свойства. После измельчения вспученный вермикулит представляет собой пористые чешуйчатые зерна размером 0,5–5,0 мм и обладает высокой впитывающей способностью.

В предложенном способе вспученный вермикулит используется в качестве капсулы для получения капсулированного медленнодействующего минерального удобрения. Такой способ получения капсулированного медленнодействующего минерального удобрения осуществляется в лабораторных условиях следующим образом.

Навеска капсул, зерен вспученного вермикулита, массой 100 г в сетчатом контейнере погружается в водный раствор 80%-ной (по массе) концентрации азотно-фосфорного удобрения (аммофос), выдерживается в растворе в течение 2–10 мин. После пропитки контейнер с капсулами помещается в сушильный шкаф, где выдерживается при 120°C в течение 15 мин до удаления свободной влаги. Затем производится измерение массы капсулированного удобрения, после чего цикл пропитки-сушки повторяется.

Описанный цикл пропитки-сушки повторяется до 6 раз, в результате чего получают насыщенные минеральными солями высокопрочные капсулы, не поддающиеся разрушению без специальных приспособлений. Масса конечного продукта в 4–5 раз превосходит массу исходных пористых зерен.

Необходимость использования 80%-ных растворов минеральных солей обусловлена тем, что при работе с концентрированным раствором обеспечивается адсорбция и кристаллизация соли из раствора во всей пористой структуре капсул, и это позволяет более эффективно использовать весь объем пор для адсорбции минеральных удобрений. Применение растворов с концентрацией солей менее 80% от уровня насыщения нецелесообразно, так как

требует увеличения числа циклов пропитки-сушки и, следовательно, увеличения длительности технологического процесса.

При использовании более насыщенных растворов минеральных солей кристаллизация соли из раствора начинается на всей поверхности гранул уже в пропиточной ванне и после первого цикла часть входных отверстий пор оказывается закрытой соляными пробками, что исключает доступ раствора к внутренним зонам гранул и снижает степень насыщения капсул минеральным удобрением. Результаты исследований приведены в табл. 3.33.

Как видно из результатов исследований, приведенных в табл. 3.33, наиболее быстрый рост массы капсул происходит в течение первых четырех циклов. После четырех циклов пропитки прирост массы капсул составляет от 373 до 512 г, что соответствует приросту массы капсул в 4–5 раз.

После четвертого цикла пропитки происходит увеличение массы капсул не более чем на 102–111%. Поэтому наиболее оптимальным является серия из 3–4 циклов пропитки-сушки.

Таблица 3.33

**Степень насыщения капсул вспученного вермикулита  
при пропитке раствором аммофоса**

| Время пропитки, мин | Номер цикла | Масса капсул после пропитки и сушки, г | Прирост массы капсул после каждого цикла, % |
|---------------------|-------------|----------------------------------------|---------------------------------------------|
| 2                   | 1           | 164                                    | 164                                         |
|                     | 2           | 218                                    | 132                                         |
|                     | 3           | 301                                    | 138                                         |
|                     | 4           | 373                                    | 123                                         |
|                     | 5           | 417                                    | 111                                         |
|                     | 6           | 458                                    | 109                                         |
| 5                   | 1           | 231                                    | 231                                         |
|                     | 2           | 339                                    | 146                                         |
|                     | 3           | 422                                    | 124                                         |
|                     | 4           | 484                                    | 114                                         |
|                     | 5           | 493                                    | 102                                         |
|                     | 6           | 502                                    | 102                                         |
| 10                  | 1           | 281                                    | 281                                         |
|                     | 2           | 368                                    | 130                                         |
|                     | 3           | 464                                    | 126                                         |
|                     | 4           | 512                                    | 110                                         |
|                     | 5           | 517                                    | 101                                         |
|                     | 6           | 529                                    | 102                                         |

Время пропитки (5–10 мин) выбирается исходя из того, что при меньшем времени не обеспечивается значительный прирост массы капсул, а дальнейшая выдержка более 10 мин не приводит к существенному изменению массы капсул.

Таким образом, можно отметить основные достоинства нового разработанного способа получения капсулированного медленнодействующего минерального удобрения.

1. В процессе диффузионного переноса минеральных солей из пор капсул в почву капсулы не теряют свои механические свойства, обеспечиваемые кристаллическим скелетом в объеме пор. В результате такого характера процесса обеспечивается медленный, но непрерывный переход удобрения в почву в течение длительного времени с минимальными потерями вымывания грунтовыми водами.

2. Вследствие высокой прочности формируемых капсул и отсутствия необходимости введения в состав сырья связующих добавок полностью исключается слипаемость капсул при сушке и слеживаемость при хранении и транспортировке.

3. Технологический процесс изготовления капсул отличается простотой и непродолжительностью входящих в него операций.

4. Концентрированная адсорбция минеральных солей в порах вспученного вермикулита исключает быстрое вымывание грунтовыми водами удобрений из капсул, что обеспечивает возможность длительного их использования.

Разработанный новый способ позволяет получать капсулированные медленнодействующие удобрения с использованием любых минеральных солей [410]. Технологический процесс достаточно легко реализуется в условиях промышленного производства, так как не требует сложного и уникального оборудования.



# **ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ФОРМ КОМПЛЕКСНЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ NPS И NPKS УДОБРЕНИЙ ПО ГИБКОЙ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ НА ОСНОВЕ КАРБАМИДСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ**

Процессы кислотного разложения фосфатного сырья в незагустевающих суспензиях имеют большое значение в технологии неорганических веществ, так как лежат в основе получения целого ряда важнейших химических продуктов, в частности ЭФК, простого и двойного суперфосфата. Как показал обзор состояния производства фосфорных и комплексных удобрений, устойчивой тенденцией является перевод производств однокомпонентных удобрений на выпуск комплексных удобрений. В России доля простых фосфорных удобрений составляет всего 1,6% в общей выработке, на европейском рынке предлагается порядка 200 марок фосфорсодержащих комплексных удобрений. Большой интерес среди исследователей в настоящее время уделяется процессам получения комплексных удобрений с введением карбамида. Однако получение комплексных удобрений с введением карбамида, как отмечено в первой главе, является сложной задачей. Непосредственное смешение карбамида и суперфосфата (фосфатов аммония) нежелательно, поскольку различия физических свойств этих удобрений приводят к сегрегации. Введение карбамида в процесс совместно с ретуром связано с высвобождением воды и образованием большого количества дополнительной жидкой фазы, увеличением ретурности и слеживаемости продукта. Представляется целесообразным

введение карбамида непосредственно в кислую либо аммонизированную суспензию перед стадией гранулирования. Это позволит снизить количество вводимой в процесс с исходными реагентами жидкой фазы и, соответственно, уменьшить затраты на ее последующую сушку за счет улучшения реологических свойств суспензий при введении карбамида. Однако имеющиеся данные о влиянии карбамида на процесс кислотного разложения фосфатного сырья носят несистемный характер, противоречивы и не позволяют сделать однозначный вывод об оптимальном способе введения карбамида в технологический цикл при получении комплексных удобрений.

Целью исследований, результаты которых представлены в настоящей главе, явилось изучение физико-химических особенностей кислотного разложения природных фосфатов в незагустевающих суспензиях в присутствии карбамида, состава и свойств продуктов, установление химизма взаимодействия в многокомпонентных карбамидсодержащих системах. Полученные результаты в свою очередь явились теоретической основой разработки новой малоотходной технологии серосодержащих комплексных удобрений.



## **4.1. Физико-химические закономерности кислотного разложения природных фосфатов в незагустевающих суспензиях в присутствии карбамида**

### **4.1.1. Влияние карбамида на процесс сернокислотного разложения фосфатного сырья**

Исследования влияния карбамида на процесс сернокислотного разложения фосфатного сырья проводили в условиях, соответствующих дигидратному режиму экстракции в производстве ЭФК с использованием в качестве фосфатного сырья апатитового концентрата [356]. Норма серной кислоты, рассчитанная по стехиометрии и соответствующая мольному соотношению  $P : S = 3 : 5$ , составляла 89,4 м. ч.  $H_2SO_4$  на 100 м. ч. апатита. Содержание

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  варьировали в пределах 10–40 мас. % от массы жидкой фазы. Результаты анализа фильтратов и осадков и рассчитанные по этим данным показатели процесса представлены в табл. 4.1. Распределение различных форм фосфора между жидкой и твердой фазами существенно изменяется в зависимости от содержания карбамида. Коэффициенты разложения рассчитывали как по количеству водорастворимого и лимоннорастворимого  $\text{P}_2\text{O}_5$ , т. е. усвояемого  $\text{P}_2\text{O}_5$  по отношению к исходному количеству  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $K_1$ ), так и по разности между общим и лимоннорастворимым  $\text{P}_2\text{O}_5$ , т. е. по количеству неусвояемого  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $K_2$ ). Подробное описание методики исследований приведено в работе [411].

Таблица 4.1

**Результаты исследования процесса разложения апатита серной кислотой с последующим разбавлением суспензии водой, ее фильтрацией, промывкой и сушкой осадка**

| Показатели процесса                                                 | Исходное содержание $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в жидкой фазе, мас. % |       |       |       |       |
|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                                                                     | 0                                                                    | 10    | 20    | 30    | 40    |
| <b>Фильтрация суспензии сразу после разбавления</b>                 |                                                                      |       |       |       |       |
| Содержание форм фосфора, % от $\text{P}_2\text{O}_5$ исх.:          |                                                                      |       |       |       |       |
| – $\text{P}_2\text{O}_5$ вод.                                       | 43,7                                                                 | 29,7  | 22,3  | 17,5  | 20,6  |
| – $\text{P}_2\text{O}_5$ ос. усв.                                   | 0,4                                                                  | 0,2   | 0,5   | 2,4   | 0,6   |
| – $\text{P}_2\text{O}_5$ ос. общ.                                   | 56,6                                                                 | 67,9  | 75,2  | 84,2  | 80,1  |
| – $\text{P}_2\text{O}_5$ ос. общ. – $\text{P}_2\text{O}_5$ ос. усв. | 56,2                                                                 | 67,7  | 74,7  | 81,8  | 79,5  |
| – $\text{P}_2\text{O}_5$ вод. + $\text{P}_2\text{O}_5$ ос. общ.     | 100,3                                                                | 97,6  | 97,5  | 101,7 | 100,7 |
| $K_{1ф}$ , %                                                        | 44,1                                                                 | 29,9  | 22,8  | 19,9  | 21,2  |
| $K_{2ф}$ , %                                                        | 43,8                                                                 | 32,3  | 25,3  | 18,2  | 20,5  |
| <b>Фильтрация суспензии через 5 сут после разбавления</b>           |                                                                      |       |       |       |       |
| Содержание форм фосфора, % от $\text{P}_2\text{O}_5$ исх.:          |                                                                      |       |       |       |       |
| – $\text{P}_2\text{O}_5$ вод.                                       | 69,5                                                                 | 76,0  | 66,4  | 66,2  | 50,1  |
| – $\text{P}_2\text{O}_5$ ос. усв.                                   | 0,9                                                                  | 0,7   | 1,4   | 1,4   | 1,7   |
| – $\text{P}_2\text{O}_5$ ос. общ.                                   | 31,5                                                                 | 26,0  | 35,8  | 34,9  | 49,8  |
| – $\text{P}_2\text{O}_5$ ос. общ. – $\text{P}_2\text{O}_5$ ос. усв. | 30,6                                                                 | 25,3  | 34,4  | 33,5  | 48,1  |
| – $\text{P}_2\text{O}_5$ вод. + $\text{P}_2\text{O}_5$ ос. общ.     | 100,9                                                                | 102,0 | 102,2 | 101,1 | 99,9  |
| $K_1^*$ , %                                                         | 70,4                                                                 | 76,7  | 67,8  | 67,6  | 51,8  |
| $K_2^*$ , %                                                         | 69,4                                                                 | 74,7  | 65,6  | 66,5  | 51,9  |

С увеличением количества введенного карбамида происходит значительное снижение содержания водорастворимых форм фосфора и увеличение общего содержания фосфора в твердой фазе (табл. 4.1). При этом содержание усвояемых фосфатов в осадке мало и практически не зависит от наличия карбамида.

При увеличении содержания карбамида до 40 мас. % коэффициент разложения  $K_{1ф}$  снижается с 44,1 до 21,2%, а  $K_{2ф}$  – с 43,8 до 20,5%, т. е. более чем в два раза, что позволяет сделать вывод об ухудшении процесса сернокислотного разложения сырья в присутствии карбамида.

Известно, что существенное изменение фазового состава и основных показателей процесса наблюдается на стадии сушки фосфорнокислых суспензий при поточной технологии получения фосфорсодержащих удобрений. Поэтому представляет научный и практический интерес установление влияния карбамида на состав и основные технологические показатели высушенных образцов фосфорнокислых суспензий. Результаты анализа представлены в табл. 4.2. Обращает внимание возрастание потерь карбамида по мере увеличения его исходного содержания в системе, превышающее погрешность анализа. Причем эта зависимость не носит линейный характер, что свидетельствует о частичном протекании гидролиза карбамида по схеме

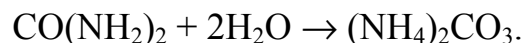


Таблица 4.2

**Результаты исследования процесса разложения апатита  
серной кислотой с последующей сушкой суспензии**

| Показатель процесса                                               | Исходное содержание $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в жидкой фазе, мас. % |      |      |      |      |
|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|
|                                                                   | 0                                                                    | 10   | 20   | 30   | 40   |
| Продолжительность сушки, ч                                        | 24                                                                   | 24   | 20   | 20   | 16   |
| Потери массы при сушке, % от массы суспензии                      | 30,2                                                                 | 25,9 | 20,1 | 10,3 | 4,3  |
| Содержание $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , % от исходного количества | —                                                                    | 97,8 | 95,3 | 96,5 | 92,0 |
| Потери $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ при сушке, г                    | —                                                                    | 0,04 | 0,18 | 0,21 | 0,64 |

Окончание табл. 4.2

| Показатель процесса                                                         | Исходное содержание $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в жидкой фазе, мас. % |       |       |       |       |
|-----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                                                                             | 0                                                                    | 10    | 20    | 30    | 40    |
| Потери $\text{H}_2\text{O}$ , % от:                                         |                                                                      |       |       |       |       |
| – $\text{H}_2\text{O}_{\text{исх.}}$                                        | 84,8                                                                 | 86,8  | 85,6  | 60,8  | 34,6  |
| – $\text{H}_2\text{O}_{\text{ост.}}$                                        | 1,67                                                                 | 1,18  | 1,00  | 1,95  | 1,95  |
| Содержание форм фосфора, % от $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{исх.}}$ :        |                                                                      |       |       |       |       |
| – $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{вод.}}$                                      | 82,7                                                                 | 65,5  | 52,4  | 34,1  | 19,5  |
| – $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{усв.}}$                                      | 83,8                                                                 | 66,6  | 53,6  | 35,9  | 23,8  |
| – $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{общ.}}$                                      | 103,2                                                                | 101,8 | 101,3 | 100,8 | 101,9 |
| – $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{усв.}} - \text{P}_2\text{O}_5_{\text{вод.}}$ | 1,1                                                                  | 1,1   | 1,2   | 1,8   | 4,3   |
| – $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{общ.}} - \text{P}_2\text{O}_5_{\text{усв.}}$ | 19,4                                                                 | 35,2  | 47,7  | 64,9  | 78,1  |
| $\text{K}_{1\text{с}}$ , %                                                  | 83,8                                                                 | 66,6  | 53,6  | 35,9  | 23,8  |
| $\text{K}_{2\text{с}}$ , %                                                  | 80,6                                                                 | 64,8  | 52,3  | 35,1  | 21,9  |

Полученные данные подтверждают, что в процессе сушки фосфорнокислых суспензий происходит дальнейшее разложение фосфатного сырья, о чем свидетельствует возрастание коэффициента разложения. Однако тенденция снижения степени его разложения и содержания водорастворимых форм фосфора в присутствии карбамида сохраняется (табл. 4.2), и при содержании карбамида 40 мас. % разложение сырья в процессе сушки практически прекращается. Причинами отрицательного влияния карбамида на степень разложения апатита серной кислотой являются следующие.

Известно, что снижению растворимости фосфатов кальция способствуют все нейтрализующие кислоту катионы, то есть увеличение рН или уменьшение активности ионов водорода ( $a_{\text{H}^+}$ ) [412]. По данным [413], скорость растворения апатита прямо пропорциональна  $a_{\text{H}^+}$ . Поскольку карбамид является слабым основанием, в его присутствии происходит увеличение рН раствора, что приводит к уменьшению скорости и степени разложения. Дополнительная нейтрализация кислоты в ходе процесса возможна в результате частичного гидролиза карбамида, протекающего на стадии сушки фосфорнокислой суспензии, с образованием ионов аммония.

Карбамид обладает свойством образовывать солеобразные соединения с кислотами и комплексные соединения с солями. Из компонентов, присутствующих в исследуемой системе, карбамид может взаимодействовать с образованием следующих соединений:  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  [414];  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$  [415];

$\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  и  $\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  [416];  $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  [43];  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [417];  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [418] и др. При образовании сульфатов карбамида, по мнению авторов [414], сильная неорганическая кислота нейтрализует слабое основание за счет протонизации или непосредственного присоединения к его молекуле. Это явление, в случае подтверждения образования указанных выше соединений карбамида, – главная причина уменьшения степени сернокислотного разложения фосфатного сырья в присутствии карбамида. Однако не все из указанных соединений будут в равной мере влиять на процесс кислотного разложения природных фосфатов. В частности, фосфат карбамида растворяется в воде инконгруэнтно [414], поэтому непосредственного отрицательного влияния на процесс разложения апатита образование соединения  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , вероятно, не оказывает. Присутствие  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  увеличивает коэффициент разложения [81]. В системе  $\text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$  образуются два конгруэнтно растворимых соединения –  $\text{H}_2\text{SiF}_6 \times \times 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  и  $\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  [416], вследствие чего положительное влияние  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  на процесс разложения может быть ослаблено. Большое влияние на процесс сернокислотного разложения апатита оказывают размеры и форма образующихся кристаллов сульфата кальция и его растворимость. В этой связи особый интерес представляет соединение  $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  [43], образование которого может изменить условия равновесия и свойства суспензий. С другими сульфатами карбамид образует аддукты разного состава, в частности с примесями, присутствующими в системе, карбамид может взаимодействовать с образованием соединений:  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [420],  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [420]. Соединения магния и алюминия влияют, главным образом, на размеры и форму кристаллов сульфата кальция [251], поэтому образование указанных аддуктов может изменить эти характеристики, однако заметного влияния на процесс разложения они не окажут.

Результаты исследования фазового состава продуктов разложения природных фосфатов кислотами в присутствии карбамида с использованием методов рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии, позволившие сделать обоснованное заключение о механизме влияния карбамида на процесс сернокислотного разложения, приведены в п. 4.1.2.



### 4.1.2. Влияние карбамида на процесс разложения фосфатного сырья экстракционной фосфорной кислотой

Процесс проводили при условиях, соответствующих оптимальным при поточном методе получения двойного суперфосфата [412]. Норма ЭФК, рассчитанная с учетом состава фосфорита, составляла 3 м. ч.  $P_2O_5$  ЭФК на 1 м. ч.  $P_2O_5$  фосфорита. Содержание  $H_3PO_4$  в жидкой фазе составляло 40 мас. %. Продолжительность разложения – 30 мин. Содержание  $CO(NH_2)_2$  варьировали в пределах 10–40 мас. % от массы жидкой фазы.

Результаты химического анализа фильтратов и осадков и рассчитанные по этим данным показатели процесса представлены в табл. 4.3. Анализ полученных результатов показывает, что в процессе фосфорнокислотного разложения фосфоритов, по мере увеличения количества введенного карбамида до 40 мас. %, доля водорастворимой формы  $P_2O_5$  уменьшается на 11%, а содержание усвояемой  $P_2O_5$  в твердой фазе возрастает на 4,5% (рис. 4.1, а).

Таблица 4.3

**Результаты исследования процесса разложения фосфорита  
фосфорной кислотой с последующим разбавлением суспензии водой,  
ее фильтрацией, промывкой и сушкой осадка**

| Показатель процесса                                                                | Исходное содержание $CO(NH_2)_2$ в жидкой фазе, мас. % |      |      |      |       |
|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------|------|------|-------|
|                                                                                    | 0                                                      | 10   | 20   | 30   | 40    |
| Содержание фосфора, %<br>от $\Sigma(P_2O_5_{\text{исх.}} + P_2O_5_{\text{ЭФК}})$ : |                                                        |      |      |      |       |
| – $P_2O_5$ вод.                                                                    | 84,0                                                   | 82,7 | 81,6 | 81,1 | 81,3  |
| – $P_2O_5$ ос.<br>усв.                                                             | 6,4                                                    | 6,8  | 7,1  | 7,4  | 7,4   |
| – $P_2O_5$ ос.<br>общ.                                                             | 15,7                                                   | 17,0 | 17,7 | 18,3 | 18,9  |
| – $P_2O_5$ вод. + $P_2O_5$ ос.<br>усв.                                             | 90,4                                                   | 89,5 | 88,7 | 88,5 | 88,7  |
| – $P_2O_5$ ос.<br>общ. – $P_2O_5$ ос.<br>усв.                                      | 9,3                                                    | 10,2 | 10,6 | 10,9 | 11,5  |
| – $P_2O_5$ вод. + $P_2O_5$ ос.<br>общ.                                             | 99,7                                                   | 99,7 | 99,3 | 99,4 | 100,2 |
| Содержание фосфора,<br>% от $P_2O_5$ исх.:                                         |                                                        |      |      |      |       |
| – $P_2O_5$ вод. – $P_2O_5$ ЭФК                                                     | 36,6                                                   | 30,8 | 26,1 | 25,7 | 25,5  |
| – $P_2O_5$ ос.<br>усв.                                                             | 25,1                                                   | 27,2 | 28,2 | 29,6 | 29,6  |
| – $P_2O_5$ ос.<br>общ.                                                             | 62,3                                                   | 68,1 | 70,7 | 73,2 | 75,1  |

Окончание табл. 4.3

| Показатель процесса                                                                                               | Исходное содержание $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в жидкой фазе, мас. % |       |       |       |       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                                                                                                                   | 0                                                                    | 10    | 20    | 30    | 40    |
| $\text{P}_2\text{O}_5^{\text{ос. общ.}} - \text{P}_2\text{O}_5^{\text{ос. усв.}}$                                 | 37,2                                                                 | 40,9  | 42,5  | 43,6  | 45,5  |
| $\text{P}_2\text{O}_5^{\text{вод.}} - \text{P}_2\text{O}_5^{\text{ЭФК}} + \text{P}_2\text{O}_5^{\text{ос. общ.}}$ | 98,9                                                                 | 98,9  | 96,8  | 98,9  | 100,6 |
| Содержание $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , % от исходного количества                                                 |                                                                      | 100,3 | 100,0 | 100,7 | 100,0 |
| $\text{K}_1$ , %                                                                                                  | 61,7                                                                 | 58,0  | 54,3  | 55,3  | 55,1  |
| $\text{K}_2$ , %                                                                                                  | 62,8                                                                 | 59,1  | 57,5  | 56,4  | 54,5  |

Увеличение доли неусвояемых форм  $\text{P}_2\text{O}_5$  в осадке составляет около 8%. Это приводит к уменьшению коэффициента разложения в среднем на 7,5%, что, однако, в три раза меньше по сравнению со снижением коэффициента разложения фосфатного сырья серной кислотой. При анализе результатов исследования образцов высушенных суспензий, прежде всего, обращают на себя внимание два факта. Во-первых, количество карбамида в высушенных суспензиях существенно ниже исходного его содержания до стадии сушки, и с ростом количества вводимого в систему карбамида его потери также увеличиваются (табл. 4.4). Наличие в продуктах, полученных после сушки суспензий ионов аммония указывает на частичное протекание гидролиза карбамида. Другой особенностью процесса является то, что при исходном содержании карбамида выше 20 мас. % количество водорастворимого  $\text{P}_2\text{O}_5$  в суспензии ниже исходного количества  $\text{P}_2\text{O}_5$ , введенного с ЭФК, а при содержании карбамида свыше 30 мас. % и количество лимоннорастворимого  $\text{P}_2\text{O}_5$  ниже исходного количества  $\text{P}_2\text{O}_5$ , введенного с ЭФК. Это указывает на то, что при сушке суспензий в присутствии карбамида происходит интенсивный переход  $\text{P}_2\text{O}_5$  в неусвояемую форму – ретроградация. По этой причине вычисление коэффициентов разложения для высушенных суспензий, содержащих свыше 30 мас. % карбамида, традиционным способом не представляется возможным.

Анализ графических зависимостей распределения  $\text{P}_2\text{O}_5$  между различными формами в высушенных суспензиях показывает, что при увеличении содержания карбамида доля водорастворимого и усвояемого  $\text{P}_2\text{O}_5$  уменьшается (рис. 4.1, в). Кроме того, большая разность между содержанием усвояемых и водорастворимых форм  $\text{P}_2\text{O}_5$  характерна для высушенных суспензий с более высоким содержанием  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

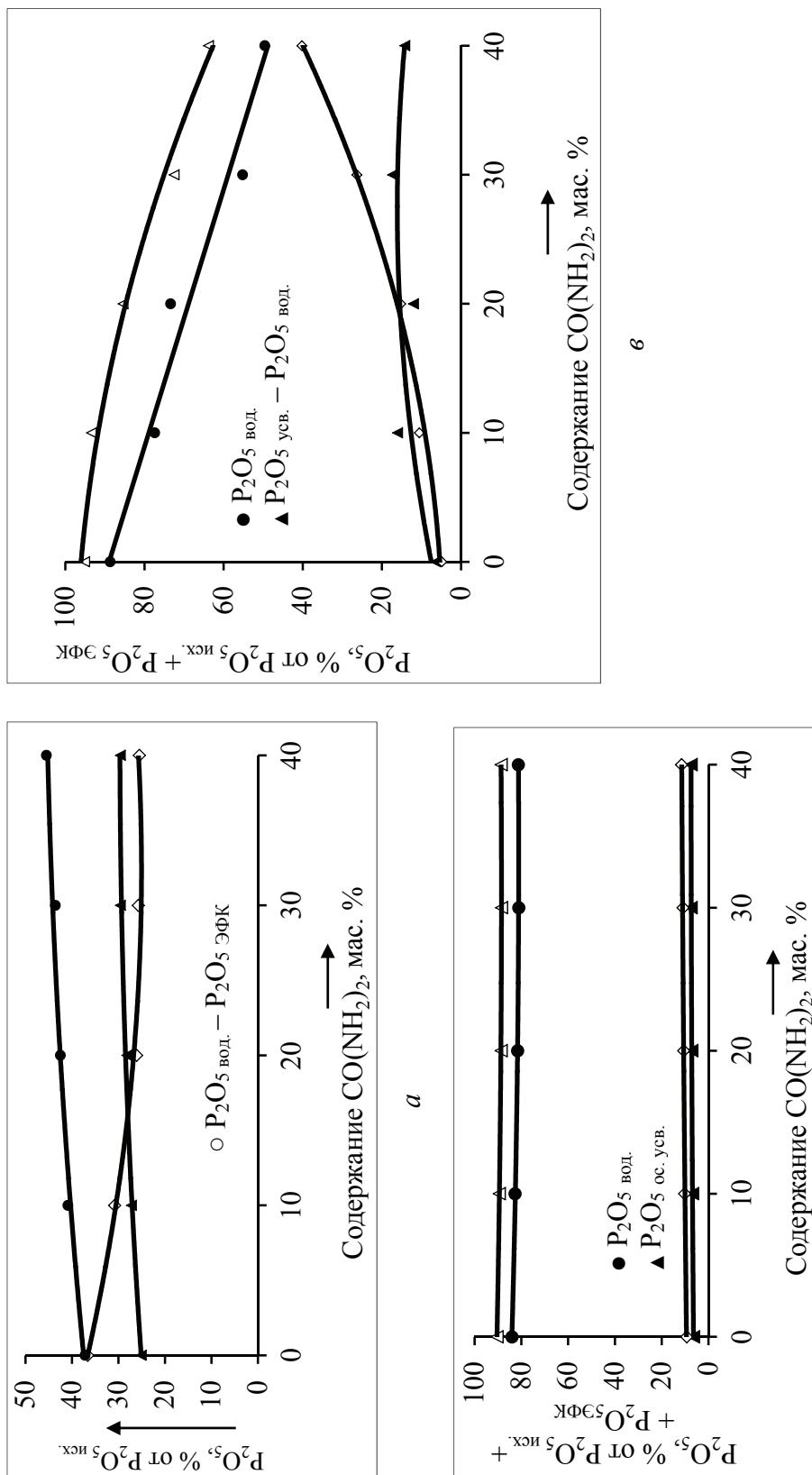


Рис. 4.1. Влияние карбамида на распределение фосфора между различными формами при разложении фосфатного сырья фосфорной кислотой:  
а, б – суспензии, расфальгированные после разложения; в – образцы, полученные при сушке

Таблица 4.4

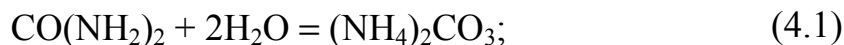
**Результаты исследования процесса разложения фосфорита  
фосфорной кислотой с последующей сушкой суспензии**

| Показатель процесса                                                                                           | Исходное содержание $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в жидкой фазе, мас. % |      |       |      |      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------|-------|------|------|
|                                                                                                               | 0                                                                    | 10   | 20    | 30   | 40   |
| Потери массы при сушке, % от массы суспензии                                                                  | 35,7                                                                 | 30,1 | 25,8  | 20,8 | 15,9 |
| Содержание азота, % от исходного количества:                                                                  |                                                                      |      |       |      |      |
| – $\text{N}(\text{NH}_2)$                                                                                     | –                                                                    | 82,8 | 86,0  | 72,4 | 64,0 |
| – $\text{N}(\text{NH}_4^+)$                                                                                   | –                                                                    | 20,3 | 14,2  | 28,6 | 29,6 |
| Потеря $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ при сушке, г                                                                | –                                                                    | 0,24 | 0,39  | 1,13 | 1,99 |
| Потери $\text{H}_2\text{O}$ , % от $\text{H}_2\text{O}_{\text{исх.}}$                                         | 82,7                                                                 | 81,6 | 86,7  | 85,9 | 82,8 |
| Содержание, фосфора, % от $\Sigma (\text{P}_2\text{O}_5_{\text{исх.}} + \text{P}_2\text{O}_5_{\text{ЭФК}})$ : |                                                                      |      |       |      |      |
| – $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{вод.}}$                                                                        | 88,7                                                                 | 77,4 | 73,4  | 55,2 | 49,6 |
| – $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{усв.}}$                                                                        | 95,1                                                                 | 93,4 | 85,4  | 72,5 | 63,8 |
| – $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{усв.}} - \text{P}_2\text{O}_5_{\text{вод.}}$                                   | 6,4                                                                  | 16,0 | 12,0  | 17,3 | 14,2 |
| – $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{общ.}} - \text{P}_2\text{O}_5_{\text{усв.}}$                                   | 4,8                                                                  | 10,5 | 15,2  | 26,3 | 40,2 |
| Содержание фосфора, % от $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{исх.}}$ :                                               |                                                                      |      |       |      |      |
| – $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{вод.}} - \text{P}_2\text{O}_5_{\text{ЭФК}}$                                    | 54,8                                                                 | 9,5  | < 0   | < 0  | < 0  |
| – $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{усв.}} - \text{P}_2\text{O}_5_{\text{ЭФК}}$                                    | 80,1                                                                 | 73,5 | 41,3  | < 0  | < 0  |
| – $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{общ.}} - \text{P}_2\text{O}_5_{\text{ЭФК}}$                                    | 99,7                                                                 | –    | 102,2 | 95,4 | –    |
| – $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{усв.}} - \text{P}_2\text{O}_5_{\text{вод.}}$                                   | 25,3                                                                 | 64,0 | 47,8  | 69,2 | 56,9 |
| – $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{общ.}} - \text{P}_2\text{O}_5_{\text{усв.}}$                                   | 19,6                                                                 | –    | 60,6  |      |      |
| Содержание фосфора, % от $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{ЭФК}}$ :                                                |                                                                      |      |       |      |      |
| – $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{вод.}}$                                                                        | –                                                                    | –    | 97,1  | 73,5 | 66,1 |
| – $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{усв.}}$                                                                        | –                                                                    | –    | –     | 92,5 | 85,0 |
| – $\text{P}_2\text{O}_5_{\text{усв.}} - \text{P}_2\text{O}_5_{\text{вод.}}$                                   | –                                                                    | –    | –     | 19,0 | 18,9 |
| $\text{K}_{1\text{с}}$ , %                                                                                    | 80,1                                                                 | 73,5 | 41,3  | –    | –    |
| $\text{K}_{2\text{с}}$ , %                                                                                    | 80,4                                                                 | –    | 39,4  | –    | –    |

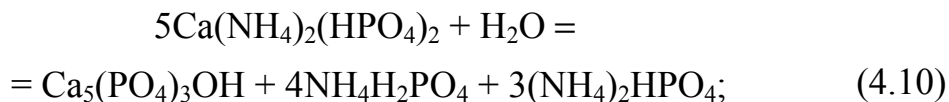
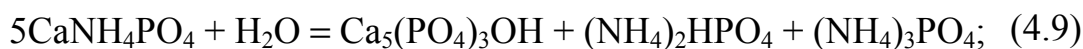
При сушке суспензий, содержащих до 10 мас. %  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , происходит дальнейшее разложение фосфатного сырья, а коэффициент разложения  $\text{K}_{1\text{с}}$  возрастает на 15–18%, однако при увеличении количества карбамида до 20 мас. % коэффициент разложения падает до 41,3% (табл. 4.4). Существенное уменьшение коэффициента разложения, как и в случае разложения апатита серной кислотой, может быть связано с уменьшением  $\text{a}_{\text{H}^+}$ , а также со способ-

ностью карбамида к комплексообразованию. К факторам, приводящим к уменьшению  $a_{H^+}$ , относятся основность карбамида и образование соединений, связывающих присутствующие кислоты, в частности соединений карбамида с  $H_3PO_4$  и  $H_2SiF_6$  [415, 416], а также конгруэнтно растворимого тройного соединения  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot H_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2$  [419]. Значительно меньшее снижение коэффициента разложения при фосфорнокислотном разложении по сравнению с сернокислотным может быть обусловлено различным поведением в растворе фосфата и сульфата карбамида.

Содержание усвояемых форм  $P_2O_5$  в твердой фазе, образующейся при фосфорнокислотном разложении (табл. 4.3), существенно выше, чем при сернокислотном (табл. 4.1), и несколько увеличивается с ростом содержания карбамида. Вероятно, что наличие в осадке усвояемой формы  $P_2O_5$  обусловлено фосфатами, образующимися при осаждении из раствора, в частности, за счет гидрофосфата кальция. В присутствии карбамида возможно образование двух аддуктов с дигидрофосфатом кальция:  $Ca(H_2PO_4)_2 \times \times CO(NH_2)_2$  и  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$  [45, 46]. При растворении этих аддуктов в воде (выше концентрации 4 г/(100 г  $H_2O$ ) и 3 г/(100 г  $H_2O$ ) соответственно) начинается их разложение, причем при увеличении соотношения аддукт :  $H_2O$  их растворимость уменьшается, а степень разложения увеличивается. При этом в твердой фазе в зависимости от условий будет присутствовать либо смесь соответствующего аддукта,  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  и  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  [45, 46], либо  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  [43], а равновесный состав раствора характеризуется более низким соотношением  $CaO : P_2O_5$  по сравнению с составом раствора в системе  $CaO - P_2O_5 - H_2O$  при тех же условиях, но в отсутствии карбамида. Существенное уменьшение  $P_2O_5$  вод. в процессе сушки фосфорнокислотных суспензий, а также отличие протекания данного процесса (рис. 4.1, в) от процесса сушки сернокислотных суспензий обусловлено превращениями карбамида. При сушке фосфорнокислотных суспензий, содержащих карбамид, в результате имеющего место гидролиза образуются карбонат и фосфаты аммония, которые могут взаимодействовать с присутствующим дигидрофосфатом кальция с образованием двойных фосфатов кальция-аммония. В литературе описано несколько таких соединений:  $CaNH_4PO_4 \cdot H_2O$ ,  $CaNH_4PO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $Ca(NH_4)_2(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ ,  $Ca_2NH_4H_7(PO_4)_4 \cdot 2H_2O$  [420]. Их образование в процессе сушки фосфорнокислых суспензий можно представить в виде следующих уравнений реакций:



Указывается [421], что двойные фосфаты кальция-аммония растворимы в кислотах, в том числе в лимонной. В то же время они медленно инконгруэнтно растворяются в воде с переходом в раствор фосфатов аммония и осаждением гидроксилапатита или гидрофосфата кальция. Разложение двойных фосфатов кальция-аммония в воде с образованием растворимых и нерастворимых продуктов можно представить следующими уравнениями реакций:



В результате указанных химических процессов часть водорастворимых форм  $\text{P}_2\text{O}_5$ , присутствующих в суспензии в виде  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , переходит в менее растворимые формы двойных фосфатов, а также в гидроксилапатит или гидрофосфат кальция.



## **4.2. Фазовый состав продуктов кислотного разложения природных фосфатов в присутствии карбамида**

Для объяснения установленных особенностей кислотного разложения природных фосфатов в присутствии карбамида получен-



ные на стадии разложения образцы осадков и суспензий исследованы с использованием методов рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии. При расшифровке данных рентгенофазового анализа использовали базу данных [395], отнесение полос ИК спектров проводили с использованием справочника [421].

Основными кристаллическими фазами, присутствующими в промытых и высушенных осадках, после разбавления и фильтрации суспензий, по данным рентгенофазового анализа, являются: при разложении апатита серной кислотой –  $\text{CaSO}_4$ , при разложении фосфорита фосфорной кислотой –  $\text{SiO}_2$ , что является закономерным. В обоих случаях в осадках присутствует апатит, относительное количество которого увеличивается с ростом содержания карбамида в результате снижения степени разложения сырья. Наличие в осадках карбамида и его соединений не обнаружено, что подтверждает его присутствие в исследуемых суспензиях в составе жидкой фазы. Использование метода ИК спектроскопии позволило установить изменения, происходящие в процессе сернокислотного разложения в присутствии карбамида, и объяснить факт снижения степени разложения фосфатного сырья (рис. 4.2, 4.3). Наиболее подходящей областью частот для анализа является интервал  $1700\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ . У карбамида в этой области наблюдается поглощение при  $1680, 1625, 1598$  и  $1467\text{ см}^{-1}$ . На ИК спектре образца, не содержащего карбамид, и образца, содержащего  $10\% \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , присутствуют полосы, характерные для  $\text{CaSO}_4$  ( $1153, 674, 615, 595\text{ см}^{-1}$ ) [421, с. 169]. На ИК спектрах образцов с более высоким содержанием карбамида, кроме полос, характерных для сульфата кальция и апатита, присутствуют полосы в области частот колебаний связей  $\text{N-H}$ ,  $\text{C=O}$  и  $\text{C-N}$  ( $3500\text{--}3200$  и  $1700\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ ), в частности при  $1700, 1650$  и  $1560\text{ см}^{-1}$  (рис. 4.2), отличающиеся от полос, характерных для карбамида и его аддукта с сульфатом кальция (рис. 4.3). Для интерпретации этих данных были синтезированы модельные соединения карбамида с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  и записаны их ИК спектры (рис. 4.3, см. с. 251). Сравнение ИК спектров этих соединений позволило сделать вывод о присутствии в высушенных суспензиях сульфата карбамида ( $3358, 3185, 1700, 1655, 1558, 743\text{ см}^{-1}$ ), образование которого и является главной причиной уменьшения степени разложения апатита серной кислотой в присутствии карбамида.

На рентгенограммах образцов высушенных фосфорнокислых суспензий, не содержащих карбамид и содержащих  $10\text{ мас \% CO}(\text{NH}_2)_2$ ,

присутствуют рефлекссы, характерные для  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  и апатита. Для образцов с содержанием 30 и 40 мас. % карбамида – рефлекссы, характерные для  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , исчезают, а появляются рефлекссы  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (рис. 4.4), что подтверждает протекание реакций, указанных в п. 4.1.2.

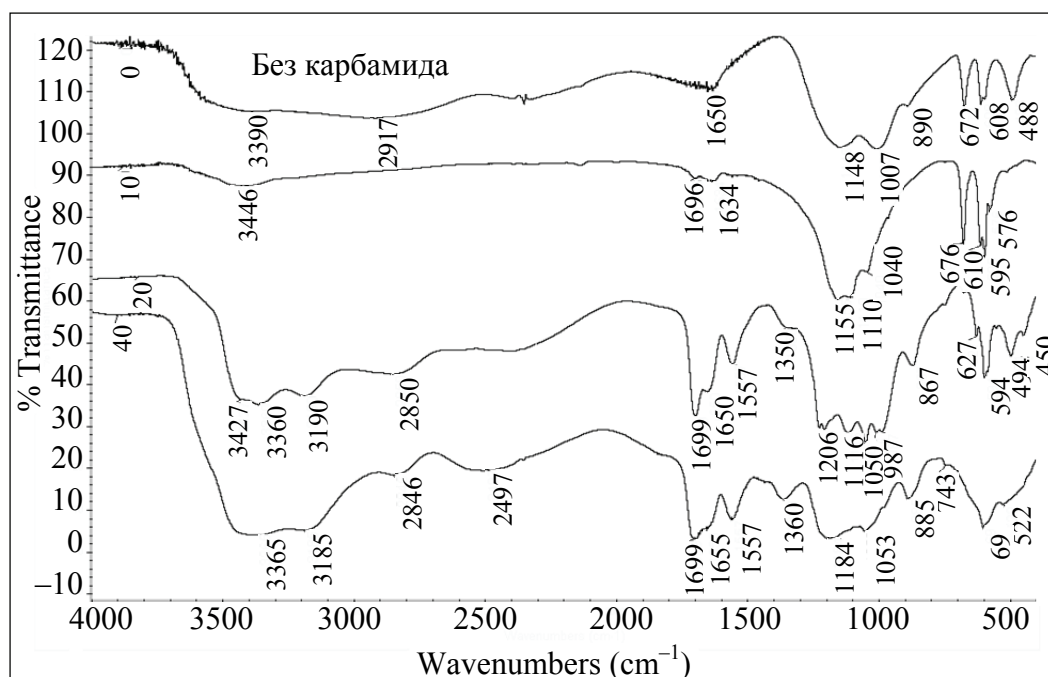


Рис. 4.2. ИК спектры продуктов разложения апатита серной кислотой (высушенных суспензий) при введении карбамида:

10, 20, 40 – количество введенного на стадии разложения карбамида, мас. %

ИК спектр образца фосфорнокислой суспензии, не содержащего карбамид, практически полностью соответствует ИК спектру  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (3470, 1660, 1240, 1157, 1092, 962  $\text{cm}^{-1}$ ) [421, с. 223]. На ИК спектрах образцов, содержащих карбамид, появляется полоса при 1400–1407  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для иона аммония (рис. 4.4). Кроме того, в ИК спектрах образцов с содержанием карбамида 30 и 40 мас. % присутствуют характерные для  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  полосы (1680, 1620, 1600 и 1460  $\text{cm}^{-1}$ ). В то же время на ИК спектрах образцов с содержанием карбамида 10 и 20 мас. % в этой области присутствуют полосы (1660 и 1580  $\text{cm}^{-1}$ ), указывающие на образование соединений карбамида, – вероятно, двойных фосфатов кальция-аммония. Однако однозначно идентифицировать эти соединения в смеси с дигидрофосфатом кальция, апатитом и дигидрофосфатом аммония затруднительно из-за близости межплоскостных расстояний этих соединений. Идентификация двойных фосфатов каль-

ция-аммония по ИК спектрам дополнительно осложняется присутствием карбамида.

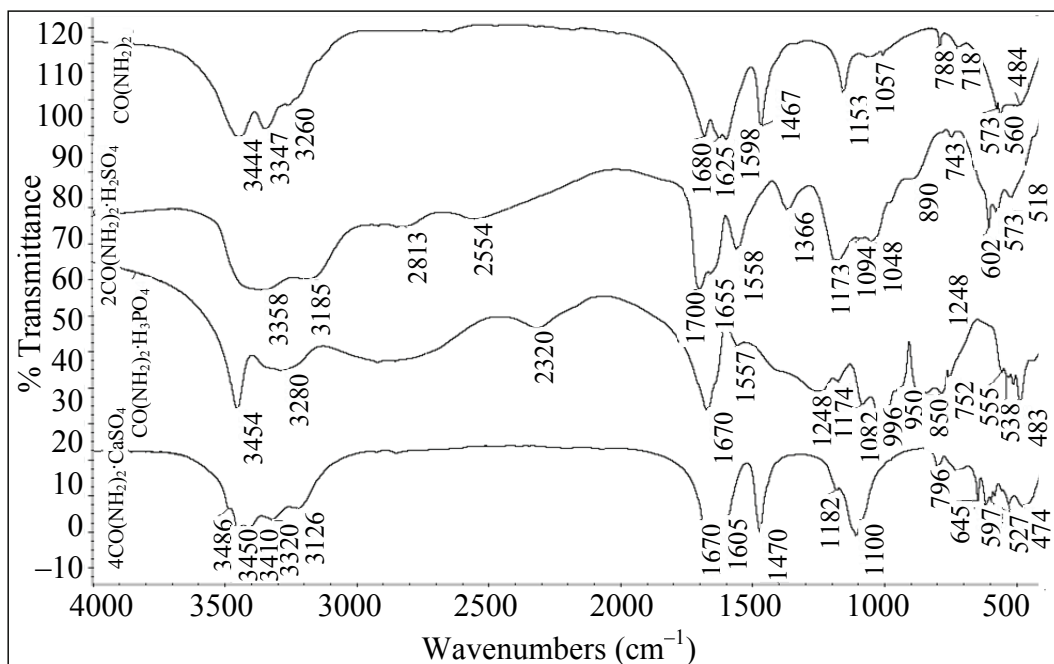


Рис. 4.3. ИК спектры аддуктов карбамида

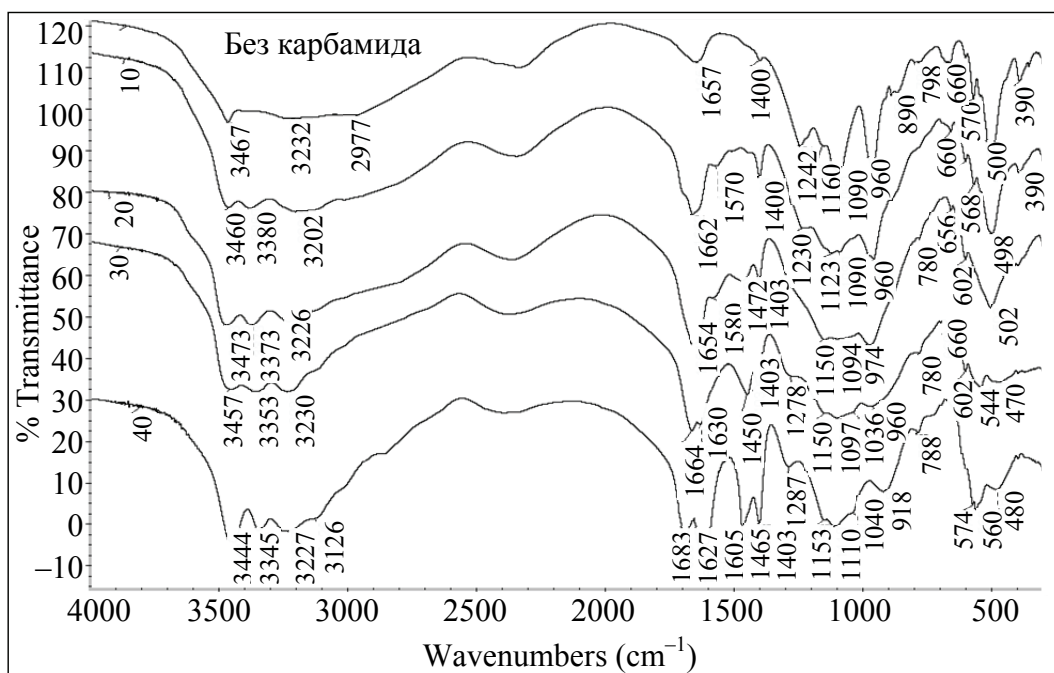


Рис. 4.4. ИК спектры продуктов разложения фосфатного сырья фосфорной кислотой (высушенных суспензий) при введении карбамида: 10, 20, 30, 40 – количество введенного карбамида на стадии разложения, мас. %

Таким образом, на основании выполненных исследований установлено отрицательное влияние карбамида на процесс серно- и фосфорнокислотного разложения природных фосфатов в незагустевающих суспензиях при введении его совместно с кислотами на начальной стадии. В наибольшей степени отрицательное влияние карбамид оказывает на процесс сернокислотного разложения, что обусловлено образованием аддукта сульфата карбамида.

Введение карбамида оказывает существенное влияние на фазовый состав образующихся продуктов, а также на содержание и распределение различных форм фосфора. Поскольку в присутствии карбамида происходит уменьшение степени разложения природных фосфатов, а в случае фосфорнокислотных суспензий происходит ретроградация  $P_2O_5$  и частичный гидролиз карбамида, то при организации технологического процесса введение карбамида целесообразно осуществлять после стадии кислотного разложения в кислые либо частично аммонизированные суспензии.

Для проведения дальнейших исследований закономерностей физико-химических процессов получения комплексных удобрений на основе фосфорнокислых карбамидсодержащих суспензий определены следующие базовые марки удобрений: 7 : 15 : 19; 10 : 15 : 15; 20 : 15 : 10; 16 : 12 : 20, 15 : 15 : 15. Выбор базовых марок обусловлен результатами анализа мирового рынка производителей фосфорсодержащих и комплексных удобрений, а также данными Института почвоведения и агрохимии НАНБ о потребности сельского хозяйства Республики Беларусь в комплексных удобрениях. Для получения указанных марок в качестве азотсодержащих компонентов помимо аммиака и карбамида используется сульфат аммония, образующийся в результате аммонизации серной кислоты (табл. 4.5). В качестве фосфорсодержащего компонента предусматривается использование фосфорнокислой суспензии, образующейся на стадии разложения фосфатного сырья в экстракторе при получении ЭФК. Корректировка состава отдельных марок осуществляется введением фосфогипса либо глауконита. Как показали выполненные авторами исследования [422], введение глауконита в состав комплексных удобрений не оказывает негативного влияния и не приводит к снижению содержания усвояемых форм фосфора. Более того, содержащийся в нем калий (до 8,4 мас. %) присутствует в усвояемой растениями форме, что позволяет прогнозировать особенно эффективное использование глауконита в составе удобрений на кислых почвах.

Таблица 4.5

**Рецептуры комплексных удобрений**

| Марка удобрения | Основные ингредиенты     |       |                |          |     |                 |                          |
|-----------------|--------------------------|-------|----------------|----------|-----|-----------------|--------------------------|
|                 | фосфорнокислая суспензия | стоки | серная кислота | карбамид | KCl | NH <sub>3</sub> | глауконит либо фосфогипс |
| 7 : 15 : 19     | +                        | +     | +              | —        | +   | +               | +                        |
| 10 : 15 : 15    | +                        | +     | +              | +        | +   | +               | —                        |
| 20 : 15 : 10    | +                        | +     | —              | +        | +   | +               | —                        |
| 16 : 12 : 20    | +                        | +     | —              | +        | +   | +               | —                        |
| 15 : 15 : 15    | +                        | +     | +              | +        | +   | +               | —                        |

Разработанные составы комплексных серосодержащих удобрений и способы их получения защищены патентами [423].



### **4.3. Химизм взаимодействия в многокомпонентных карбамидсодержащих системах при получении комплексных NPS и NPKS удобрений кислотными методами**

Для установления химизма взаимодействия и фазового состава промежуточных и конечных продуктов, образующихся в многокомпонентных карбамидсодержащих системах при получении комплексных NPS и NPKS удобрений кислотными методами, выполнены рентгенофазовые исследования, результаты которых представлены в табл. 4.6, 4.7.

Следует отметить присутствие на рентгенограммах полученных удобрений рефлексов, характерных для хлорида аммония или его соединения с карбамидом  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  в системах, содержащих карбамид (табл. 4.7). Соли калия в зависимости от марки удобрения представлены в виде сингенита  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , двойных дигидрофосфатов или сульфатов калия-аммония. Это указывает на протекание процесса обменного разложения (конверсии) сульфата и дигидрофосфата аммония хлоридом калия с участием сульфата кальция при введении хлорида калия в частично или полностью нейтрализованную суспензию. Причем присутствие в системе карбамида способствует ускорению процесса

обменного разложения за счет связывания образующегося хлорида аммония в виде аддукта карбамида с хлоридом аммония и смещением равновесия в сторону продуктов реакции. Отсутствие рефлексов, характерных для KCl, позволяет сделать вывод о практически полной его конверсии (за исключением марки 16 : 12 : 20, содержащей избыточное количество хлорида калия по отношению к карбамиду).

Таблица 4.6

**Фазовый состав комплексных удобрений**

| Марка удобрения | Идентифицированные фазы                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Характеристика основных пиков:<br>d, Å (I / I <sub>0</sub> , %)                                                                                                                                                     |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 7 : 15 : 19     | K <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O<br>NH <sub>4</sub> Cl<br>(NH <sub>4</sub> ,K)H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                                                                                                                                                                                     | 2,85 (34); 3,17 (74)<br>2,73 (100)<br>3,74 (59); 5,26 (45); 3,04 (54)                                                                                                                                               |
| 10 : 15 : 15    | K <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O<br>NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub><br>NH <sub>4</sub> Cl<br>CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> · NH <sub>4</sub> Cl<br>(K, NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                                         | 2,86 (27); 3,19 (20)<br>5,30 (42); 3,06 (64); 3,75 (44)<br>2,74 (100)<br>2,92 (18); 4,23 (16); 3,98 (8); 2,91 (17)<br>2,92 (18); 4,23 (16); 3,06 (64)                                                               |
| 15 : 15 : 15    | CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> · NH <sub>4</sub> Cl<br>CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub><br>K <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O<br>CaSO <sub>4</sub><br>(NH <sub>4</sub> , K)H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub><br>K <sub>2</sub> Ca <sub>5</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> · H <sub>2</sub> O | 2,92 (100); 4,28 (33); 3,95 (50); 2,90 (92)<br>4,02 (41)<br>2,85 (57); 3,16 (64)<br>3,50 (29); 2,85 (57); 2,24 (27)<br>3,74 (45); 5,24 (35); 3,03 (72)<br>2,98 (31); 3,16 (64); 2,82 (58)                           |
| 20 : 15 : 10    | CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> · NH <sub>4</sub> Cl<br>CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub><br>CaSO <sub>4</sub><br>(NH <sub>4</sub> , K)H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub><br>(K, NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>NH <sub>4</sub> Cl                                                                                 | 2,93 (88); 4,27 (30); 3,95 (55); 2,91 (100)<br>3,99 (97)<br>3,51 (25); 2,82 (45); 2,22 (11)<br>3,74 (63); 5,29 (50); 3,03 (70)<br>2,91 (100); 4,22 (39); 3,05 (81)<br>2,74 (18)                                     |
| 16 : 12 : 20    | CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> · NH <sub>4</sub> Cl<br>CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub><br>KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub><br>CaSO <sub>4</sub><br>(NH <sub>4</sub> , K)H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub><br>(K, NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>KCl                                                             | 2,93 (45); 4,28 (10); 3,96 (27); 2,90 (100)<br>3,99 (57)<br>3,74 (31); 2,90 (100); 5,07 (26)<br>3,51 (16); 2,82 (27); 2,21 (10)<br>3,74 (31); 5,24 (19); 3,01 (38)<br>2,93 45 (); 4,19 (13); 3,04 (25)<br>3,16 (89) |

Существенное влияние способа введения KCl на химизм и фазовый состав образующихся продуктов подтверждено в ходе серии экспериментов, в которой KCl вводился в суспензию совмест-



но с ретуром непосредственно на стадии гранулирования. Анализ фазового состава продуктов позволяет сделать вывод, что в этом случае конверсия KCl практически не происходит (табл. 4.7). В то же время наличие в составе продуктов двойных солей сульфатов калия-аммония и дигидрофосфатов калия-аммония указывает на частичное протекание процесса конверсии.

Таблица 4.7

**Фазовый состав комплексных удобрений**

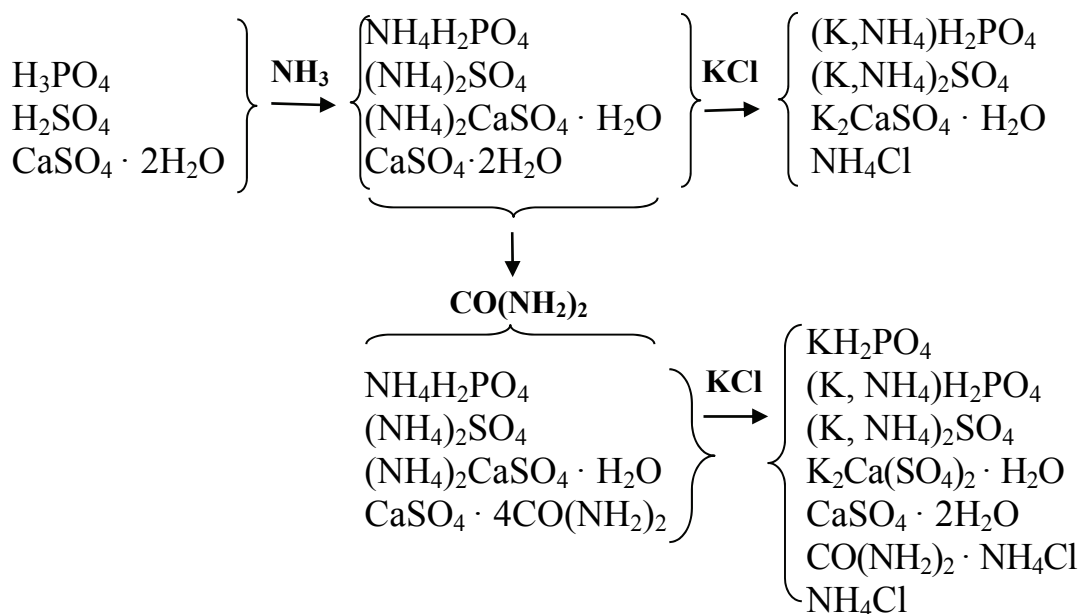
| Марка удобрения | Идентифицированные фазы                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 12 : 12 : 12    | $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ; $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$ ; $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ; KCl; $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ; $\text{CaSO}_4$ ; $(\text{K}, \text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| 13 : 13 : 13    | $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; KCl; $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ ; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ; $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$                                                                                      |
| 15 : 15 : 15    | $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ; $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; $(\text{K}, \text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ ; KCl; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ; $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ; $\text{CaSO}_4$ ; $(\text{K}, \text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$                |

Появление пиков, характерных для гидрофосфата кальция, подтверждает предположение о протекании реакции между дигидрофосфатом аммония и сульфатом кальция. Последний частично может превращаться в гидроксилapatит.

Дополнительное образование гидрофосфата кальция и хлорида аммония будет происходить в результате превращения гипса в сингенит. Образование гидрофосфата кальция и гидроксилapatита подтверждает результаты химического анализа продуктов, приведенные в работе [424, с. 22, табл. 6]. При содержании  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}$  в высушенном продукте от 12,75 до 16,4 мас. % (в зависимости от марки удобрения) содержание  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{вод.}}$  составляет от 5,8 до 10,3 мас. %, а  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$  — от 9,8 до 13,3 мас. %. Таким образом, введение хлорида калия в суспензию непосредственно на стадии гранулирования совместно с ретуром приводит к изменению химизма процесса и фазового состава продукта.

Рентгенограммы образцов удобрений марок 10 : 15 : 15 и 7 : 15 : 19, 20 : 15 : 10 и 16 : 12 : 20 отличаются незначительно, тогда как рентгенограмма образца марки 15 : 15 : 15 существенно отличается. Взаимосвязь фазового состава и марки удобрения или, другими словами, зависимость химизма процесса конверсии от соотношения реагентов заключается в следующем. В удобрениях

марок 7 : 15 : 19 и 10 : 15 : 15, в рецептуру которых входит серная кислота, присутствуют сингенит, хлорид аммония, дигидрофосфаты аммония и калия-аммония, а при высоком содержании серной кислоты – сульфаты калия-аммония, при этом сульфаты аммония и кальция не обнаруживаются. В удобрениях марок 20 : 15 : 10 и 16 : 12 : 20, в рецептуру которых входит карбамид и не входит серная кислота, присутствуют аддукт карбамида с хлоридом аммония, дигидрофосфаты аммония или калия-аммония, сульфаты кальция и калия-аммония, а при добавлении большого количества хлорида калия – дигидрофосфат калия. В то же время сингенит в этих образцах не обнаруживается. Вводимый в процесс карбамид и образующийся хлорид аммония в зависимости от условий проведения процесса, количества и соотношения исходных реагентов могут присутствовать в конечном продукте, наряду с  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \times \times \text{NH}_4\text{Cl}$ , и индивидуально. Удобрение марки 15 : 15 : 15 является промежуточным между указанными марками: для его получения используется и серная кислота, и карбамид. Фазовый состав этого удобрения наиболее сложен и представлен практически всеми упомянутыми соединениями: дигидрофосфатом и сульфатом калия-аммония, карбамидом и его аддуктом с хлоридом аммония, сингенитом и сульфатом кальция, возможно также присутствие гоергеита  $\text{Ca}_5\text{K}_2(\text{SO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – сульфата калия-кальция с более высоким, по сравнению с сингенитом, содержанием сульфата кальция. Следует отметить, что соединения  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , а также двойные соли разного состава  $\text{K}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{H}_2\text{PO}_4$  и  $\text{K}_{x3}(\text{NH}_4)_{2-x}\text{SO}_4$  характеризуются близкими межплоскостными расстояниями, и отличия на их рентгенограммах проявляются либо в положении рефлексов малой интенсивности, либо в различной интенсивности основных рефлексов. В особенности это относится к дигидрофосфатам аммония и калия-аммония. Поэтому не исключается присутствие в небольших количествах всех этих соединений. Есть и другие двойные соли, образование которых возможно в данных системах, имеющие близкие рентгенограммы или совпадающие основные межплоскостные расстояния, и поэтому трудно поддающиеся идентификации. Выводы об их присутствии или отсутствии сделаны, помимо детального анализа рентгенограмм, на основании расчета возможного солевого состава удобрения данной марки с учетом точно установленных фаз. Описанные выше превращения можно представить в виде следующей схемы:



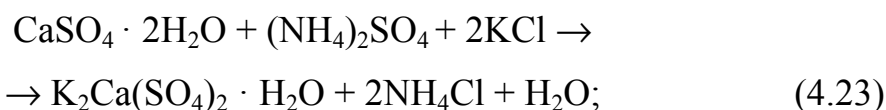
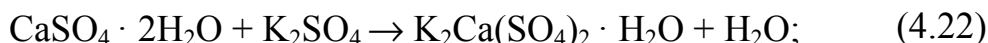
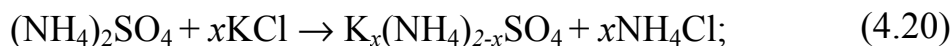
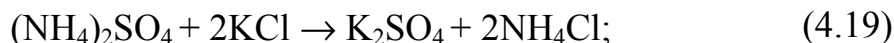
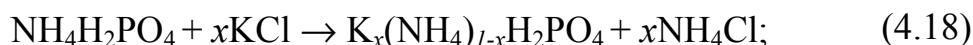
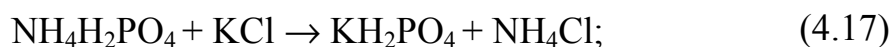
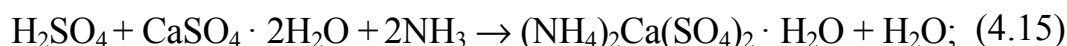
Таким образом, удобрения исследованных марок можно разделить по фазовому составу на два вида, причем это разделение обусловлено соотношением аммонийной и амидной форм азота или с точки зрения рецептуры – соотношением введенных  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_3$  и  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

Удобрения, в которых азот присутствует преимущественно в аммонийной форме, содержат калий главным образом в виде сульфата калия-кальция – сингенита. В удобрениях, содержащих большее количество азота в амидной форме, калий присутствует в виде дигидрофосфатов и сульфатов, кроме того, в состав этих удобрений входит сульфат кальция. Поскольку растворимость в воде сингенита не велика (0,25 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ ), содержащие его удобрения будут обладать свойствами медленнодействующих по калию. Фосфор во всех марках удобрений представлен дигидрофосфатами аммония, калия и их двойными солями.

Для установления возможного фазового состава продуктов при других вариантах смешения компонентов, в частности при получении NP удобрений, было проведено рентгенографическое исследование высушенных суспензий, образующихся на различных технологических стадиях: после аммонизации без введения карбамида и хлорида калия; после аммонизации и введения карбамида без хлорида калия. При этом установлено, что в состав высушенных аммонизированных суспензий входят дигидрофосфат аммония, коктаит  $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и сульфаты кальция с

различной степенью гидратности. В системах, в рецептуру которых входит серная кислота, присутствует также сульфат аммония. После введения карбамида в высушенных суспензиях появляется его аддукт с сульфатом кальция  $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Эти соединения будут входить в состав удобрений при введении хлорида калия в виде ретурна на стадии грануляции и сушки.

По результатам рентгенографического исследования можно сделать вывод, что при получении комплексных NPKS удобрений путем аммонизации нерасфильтрованной фосфорнокислой суспензии, введения карбамида и хлорида калия с последующей сушкой образующихся суспензий протекают следующие химические реакции:



Как видно из приведенных реакций, химизм разработанного процесса получения комплексных удобрений и фазовый состав образующихся продуктов принципиально отличаются как от химизма классического получения простого суперфосфата и фазового состава комплексных удобрений на его основе, так и от химизма процесса получения карбоаммофосок [42]. Вследствие этого

полученные удобрения по своим физическим и агрохимическим свойствам превосходят аналогичные по содержанию питательных веществ марки удобрений, выпускаемых промышленностью. Так, прочность гранул составляет 2,5–2,8 МПа, скорость поглощения влаги не превышает 0,06–0,37 ммоль  $\text{H}_2\text{O}/(\text{г}\cdot\text{ч})$ . Слеживаемость образцов удобрений при содержании влаги от 2 до 4 мас. % и нагрузке (слеживающее усилие)  $0,5 \text{ кг}/\text{см}^2$  составляет от 0,16 до  $0,39 \text{ кгс}/\text{см}^2$ , то есть удобрение практически не будет слеживаться при хранении. Улучшение физических свойств комплексных карбамидсодержащих удобрений по сравнению с карбоаммофосками, вероятно, обусловлено присутствием в исследуемой системе сульфата кальция, а также двойных солей, содержащих сульфат кальция, которые способствуют формированию на поверхности твердой фазы (гранул) плотной пассивирующей пленки мелких кристаллов сульфатов кальция. Образующаяся пленка препятствует выходу на поверхность гранул карбамида и хлорида аммония, которые в наибольшей степени способствуют возрастанию гигроскопичности и слеживаемости комплексных удобрений. Полученные гранулы характеризуются однородным составом, без видимых вкраплений хлорида калия. Еще одним положительным свойством получаемого удобрения является снижение скорости вымывания азота за счет протекания процессов аддуктообразования. Установленные закономерности физико-химических процессов в многокомпонентных карбамидсодержащих системах явились теоретической основой разработки новых ресурсосберегающих технологий комплексных серосодержащих удобрений.



#### **4.4. Технологии получения новых видов комплексных серосодержащих NPS и NPKS удобрений на основе карбамидсодержащих систем.**

##### **Технико-экономические показатели процесса**

На основании результатов исследований закономерностей физико-химических процессов в многокомпонентных карбамидсодержащих

системах разработан ряд новых ресурсосберегающих технологий получения комплексных серосодержащих удобрений. В частности:

- разработана и внедрена на ОАО «Гомельский химический завод» в цехе аммофоса ресурсосберегающая технология новых марок комплексных серосодержащих NPK удобрений с улучшенными физическими свойствами;

- разработаны и внедрены на ОАО «Гомельский химический завод» в цехе ЦССМУ «Исходные данные рабочего проекта реконструкции цеха сложно-смешанных минеральных удобрений с увеличением мощности цеха до 100 тыс. тонн физического веса», в основе которых заложена технология комплексных серосодержащих NP и NPK удобрений;

- разработаны и внедрены на ОАО «Гомельский химический завод» в цехе аммонизированного суперфосфата «Исходные данные для проектирования реконструкции цеха аммонизированного суперфосфата с переводом на гибкие технологии производства NP и NPK удобрений», в основе которых заложена малоотходная технология получения комплексных серосодержащих NP и NPK удобрений;

- разработаны и рекомендованы к внедрению «Исходные данные целесообразности строительства нового цеха NP и NPK удобрений мощностью 500 тыс. тонн натуры в год», в основе которых – малоотходная технология получения комплексных серосодержащих NP и NPK удобрений.

Технологии предусматривают возможность широкого варьирования выпускаемых марок удобрений путем изменения расходных норм по отдельным ингредиентам сырья, а также параметров технологического режима, обеспечивающих оптимальные условия для производства конкретных марок с учетом требований сельхозпроизводителей. Новизна и приоритет разработанных способов получения комплексных серосодержащих удобрений подтверждены патентами [38, 39, 425, 426].

Технологическая схема получения комплексных серосодержащих NP и NPK удобрений на основе карбамидсодержащих систем, предусматривающая использование в качестве основного фосфорсодержащего компонента фосфорнокислой суспензии, образующейся на стадии экстракции в цехе фосфорной кислоты, приведена на рис. 4.5 и включает следующие основные стадии.



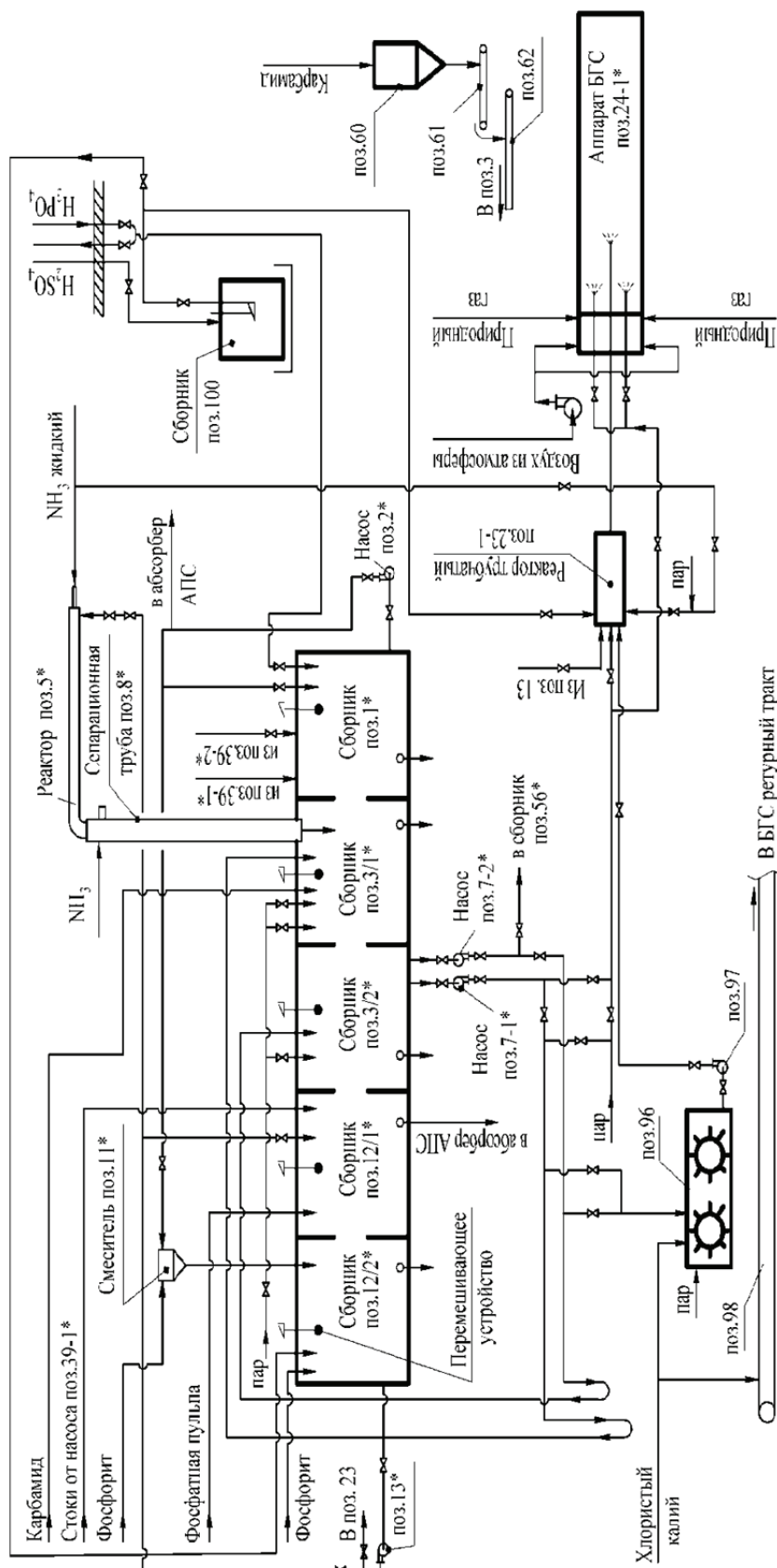


Рис. 4.5. Технологическая схема получения серосодержащих комплексных NPKS удобрений на основе карбамидсодержащих систем

*Прием исходного сырья в цех.* Фосфорнокислая суспензия из экстрактора цеха фосфорной кислоты откачивается в сборник (поз. 12), откуда насосом (поз. 13) подается на частичную нейтрализацию. Предусмотрена подача в сборник (поз. 12) дебалансовой части абсорбционных стоков из сборника (поз. 56), что позволяет обеспечить необходимую текучесть суспензии, исключить потери фосфора со стоками и организовать замкнутый водооборотный цикл. Серная кислота подается в приемный сборник (поз. 100), жидкий аммиак поступает в смеситель (поз. 5а).

*Разложение фосфатного сырья с получением фосфорнокислой суспензии.* Технология предусматривает введение от 5 до 30% общего количества фосфора в составе фосфоритной руды, подаваемой в промежуточный смеситель (поз. 11) на смешение с фосфорной кислотой. Из смесителя (поз. 11) фосфоритная руда поступает в сборник фосфорнокислой суспензии (поз. 12), в котором происходит ее разложение.

*Частичная нейтрализация суспензии в трубчатом реакторе.* Частичная нейтрализация кислой фосфорнокислой суспензии аммиаком до мольного соотношения  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 0,7\text{--}0,8$  осуществляется в трубчатом реакторе (поз. 5).

Аммонизированная суспензия поступает через сепарационную трубу в сборник аммонизированной пульпы (поз. 3). Предусмотрена возможность подачи фосфорнокислой суспензии из сборника (поз. 12) непосредственно в трубчатый реактор (поз. 23-1,2), что обеспечивает исключение двухступенчатой нейтрализации суспензии и переход к одностадийной нейтрализации фосфорнокислой суспензии в трубчатом реакторе (поз. 23-1,2).

*Смешение карбамида и хлорида калия с частично аммонизированной суспензией.* Карбамид из бункера (поз. 60) подается в сборник (поз. 3-1) на смешение с частично нейтрализованной суспензией. За счет протекания реакций аддуктообразования с дигидратом сульфата кальция и дигидрофосфатом кальция происходит выделение в жидкую фазу кристаллизационной воды, что сопровождается увеличением текучести и подвижности суспензии. Предусмотрена возможность введения карбамида непосредственно в фосфорнокислую суспензию в сборник (поз. 12). Хлорид калия подается в смеситель (поз. 96), в который также поступает частично аммонизированная суспензия из сборника (поз. 3). В случае выпуска марок комплексных удобрений с высоким содержанием

калия предусмотрена возможность частичной подачи KCl в барабанный гранулятор-сушилку совместно с ретуром.

*Донейтрализация суспензии в трубчатом реакторе, гранулирование и сушка продукта в БГС.* Из смесителя (поз. 96) суспензия центробежным насосом подается на доаммонизацию до мольного соотношения  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1,00\text{--}1,03$  в трубчатый реактор (поз. 23) и далее напыляется на завесу продукта через пневмомеханические форсунки, установленные на входе в аппарат БГС (поз. 24). При введении хлорида калия через тракт ретура частично нейтрализованная суспензия подается на доаммонизацию из сборника (поз. 3).

Последующие стадии представляют стандартные технологические операции, подробно описанные в технической документации.

Исключение стадии фильтрации фосфорнокислой суспензии и промежуточного выделения фосфогипса позволяет классифицировать технологию как малоотходную ресурсосберегающую. Возможность введения части фосфора в состав фосфоритной руды соответствует долгосрочной стратегии на расширение сырьевой базы и исключение сырьевой зависимости от одного поставщика. Технологический процесс является гибким, конкретная марка и состав выпускаемого комплексного удобрения могут варьироваться путем изменения расходных норм по отдельным ингредиентам сырья и вида фосфоросодержащего сырья.

Экономический эффект при организации производства комплексных серосодержащих NP и NPK удобрений по разработанным технологиям обусловлен более низкой себестоимостью одной тонны действующего вещества в составе комплексных удобрений по сравнению с себестоимостью действующего вещества (фосфора) в составе простых удобрений типа суперфосфатов либо фосфатов аммония, наличием в республике собственных производственных мощностей хлорида калия и карбамида.

Агрохимический эффект от использования новых видов комплексных удобрений обусловлен их более высокими потребительскими и физическими свойствами. Удобрение обладает низкой гигроскопичностью (от 0,065 до 0,370 ммоль  $\text{H}_2\text{O}/\text{г}\cdot\text{ч}$ ), низкой слеживаемостью, содержит дополнительно до 8% серы и кальция. Отсутствие нитрата аммония в продукте расширяет возможности кондиционирования гранул минеральными маслами, что позволит осуществлять длительную транспортировку продукта. Протекание реакций аддуктообразования в незагустевающих карбамидсодержащих суспензиях

с образованием тетракарбамида сульфата кальция, сингенита, гоергеита приводит к снижению скорости вымывания питательных веществ и дает возможность отнести выпускаемые комплексные удобрения к группе пролонгированного действия.

Экологический эффект обусловлен значительным снижением объемов образующегося фосфогипса (табл. 4.8) за счет исключения стадии фильтрации фосфорнокислой суспензии и промежуточного выделения фосфогипса.

Таблица 4.8

**Выход твердых отходов (фосфогипса) на 1 т  $P_2O_5$  в различных видах фосфорсодержащих удобрений**

| Выход фосфогипса на 1 т $P_2O_5$ в удобрении, т |                     |                                                                  |                              |        |                                                                      |
|-------------------------------------------------|---------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------|--------|----------------------------------------------------------------------|
| Аммофос                                         | Двойной суперфосфат | Комплексные NPKS удобрения на основе карбамид-аммофосной системы | Аммонизированный суперфосфат |        | Комплексные NPKS удобрения на основе карбамид-суперфосфатной системы |
|                                                 |                     |                                                                  | Высший сорт                  | I сорт |                                                                      |
| 4,45                                            | 3,94                | 2,2                                                              | 2,98                         | 1,85   | 0,1-0,4                                                              |

Таким образом, разработанные новые ресурсосберегающие технологии обеспечивают расширение ассортимента выпускаемых марок комплексных удобрений, получение концентрированных серосодержащих удобрений пролонгированного действия с улучшенными физическими свойствами, позволяют оптимизировать расход фосфатного сырья при значительном снижении объемов образующихся твердых отходов



#### **4.5. Агрохимическая эффективность новых форм комплексных удобрений в технологиях возделывания сельскохозяйственных культур**

Белорусским государственным технологическим университетом совместно с Институтом почвоведения и агрохимии НАН Беларуси и Гомельским химическим заводом разработаны для основного внесения в почву под основные сельскохозяйственные

культуры для почв различного уровня плодородия составы и способы получения комплексных гранулированных удобрений, содержащих макроэлементы (азот, фосфор, калий) и, при необходимости, серу, натрий, магний, биологически активные соединения и микроэлементы (медь, марганец, бор, цинк, молибден – в зависимости от потребности культуры). Всего разработано 84 марки комплексных удобрений с добавками микроэлементов (табл. 4.9).

Таблица 4.9

**Ассортимент комплексных удобрений с добавками  
микроэлементов для сельскохозяйственных культур**

| Культура                                                    | Марки удобрения (NPK)<br>для почв разного уровня плодородия           |
|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| <i>Удобрения комплексные для основного внесения в почву</i> |                                                                       |
| Озимые зерновые культуры                                    | 5-16-35; 7-21-36; 7-16-31 (Cu, Mn, регулятор роста растений)          |
| Яровые зерновые культуры                                    | 13-11-18; 16-12-20; 14-11-19; 13-8-17 (Cu, Mn, S, регулятор роста)    |
| Пивоваренный ячмень                                         | 9-13-18; 9-18-24; 8-14-20; 10-18-22; 13-19-25; 10-16-19 (Cu, Mn, S)   |
| Крупяные культуры                                           | 10-19-25; 16-12-20; 13-7-15; 13-9-17 (B, Zn, Fe)                      |
| Лен-долгунец                                                | 5-16-35; 6-21-32; 7-15-29 (B, Zn, Fe)                                 |
| Лен масличный                                               | 10-12-20; 12-14-28; 13-11-22; 13-8-14 (B, Zn, Fe)                     |
| Сахарная свекла                                             | 13-(10-12)-19; 16-12-20; 14-8-18; 17-9-22 (Na, S, B, Mn)              |
| Озимый рапс                                                 | 6-20-30; 8-18-25; 7-16-31; 5-16-35 (S, B, Mn)                         |
| Картофель                                                   | 13-8-17; 16-12-24; 14-11-18, 14-12-21 (B, S, Cu, Mn, регулятор роста) |
| Бобовые и зернобобовые культуры                             | 5-18-35; 6-21-32; 7-20-30; 7-17-31 (B, Mo, регулятор роста растений)  |
| Кукуруза                                                    | 14-13-20; 15-12-18; 14-10-18 (Zn, B, Cu, Mn, Co)                      |
| Морковь                                                     | 16-12-20; 14-10-19; 13-12-19; 13-7-15 (S, B, Cu)                      |
| Столовая свекла                                             | 16-12-20; 13-12-19; 13-7-17 (S, B, Na, Mn, регулятор роста растений)  |
| Капуста                                                     | 16-12-20; 13-12-19; 13-7-19 (S, B, Zn, Mo)                            |
| Подсолнечник                                                | 10-18-22; 13-11-19; 14-12-20; 16-12-20 (Mg, B, Cu, Mn)                |

Применение в технологиях возделывания сельскохозяйственных культур комплексных удобрений с модифицирующими добавками (микроэлементами и регуляторами роста растений) при

основном внесении в почву (2005–2017 гг.), по результатам агрохимических испытаний Института почвоведения и агрохимии НАН Беларуси, выполненных под руководством академика В. В. Лапы и профессора Г. В. Пироговской, обеспечивало снижение затрат на внесение (на 65%) за счет сокращения проходов сельскохозяйственной техники по полю, повышение равномерности распределения удобрений по поверхности почвы, увеличение продуктивности сельскохозяйственных культур и улучшение качества продукции, по сравнению с аналогичными комплексными удобрениями без добавок и стандартными туками.

При внесении удобрений:

– под **озимые зерновые культуры (пшеница, тритикале)** – повышается урожайность зерна в среднем на 3,9–5,8 ц/га; улучшаются показатели качества зерна за счет увеличения содержания сырого белка на 0,24–0,50%, клейковины на 0,6–3,3%, суммы незаменимых аминокислот на 2,13–3,46 и критических – на 0,32–0,66 г/кг зерна;

– **яровые зерновые культуры** – увеличивается урожайность зерна яровой пшеницы – на 3,5–4,6 ц/га, ячменя – 1,7–4,3, ярового тритикале – 2,8–3,7, овса – 1,8–4,2 ц/га; повышается содержание белка в зерне на 0,2–0,7%, сумма критических аминокислот – на 0,06–1,67 г/кг зерна, незаменимых аминокислот – на 0,23–5,31 г/кг зерна;

– **картофель** – повышается урожайность клубней на 20–48 ц/га при одновременном улучшении качества за счет повышения содержания крахмала (до 0,2%), товарности клубней (на 0,9–1,9%) и снижения содержания нитратов (на 16,8–20,0%);

– **лен-долгунец** повышается урожайность соломки (на 5–10 ц/га), семян (на 1,9–2,2 ц/га) и выход длинного волокна (на 0,5–1,0 ц/га);

– **лен масличный** – увеличивается урожайность семян на дерново-подзолистых почвах разного гранулометрического состава, с уровнем кислотности  $pH_{KCl}$  5,15–5,90 на 1,1–2,8 ц/га, при урожайности соломки (сухое вещество) 43,7–58,0 ц/га; соответственно, на почвах с уровнем кислотности почвы  $pH_{KCl}$  6,1–6,4 – на 0,3–3,3 ц/га при урожайности соломки 37,0–50,0 ц/га; повышается сбор масла на 0,2–1,4 ц/га при общем сборе на уровне 4,2–5,9 ц/га, с качеством его по содержанию многократно ненасыщенных жирных кислот ( $\alpha$ -линоленовая и линолевая), простых ненасыщенных и насыщенных жирных кислот в пределах стандарта;



– **сахарную свеклу** – увеличивается урожайность корнеплодов на 35–80 ц/га, сбор сахара – на 1,3–3,8 т/га, при улучшении качества корнеплодов за счет снижения содержания альфа-аминного азота и натрия;

– **кукурузу** – увеличивается урожайность зеленой массы кукурузы на 9–13%, сбор кормовых единиц – на 14,9–20,6 ц/га при сборе протеина на уровне 15,6–19,0 ц/га и обеспеченность 1 кормовой единицы протеином (74,0–87,2 г), с повышением окупаемости 1 кг NPK – на 4,7–6,5 к. ед.; соответственно, повышается урожайность зерна кукурузы на 20–25 ц/га, сбор кормовых единиц – на 18,4–24,6 ц/га к. ед., сбор протеина – на 1,8–2,6 ц/га, обеспеченность 1 кормовой единицы протеином – на 1,9–3,7 г и окупаемость 1 кг NPK – на 3,4–7,8 к. ед;

– **крупяные культуры (гречиха, просо)** – прибавка зерна гречихи составила 5,2 ц/га, хлорсодержащих – 2,8–4,5 ц/га, отмечалось повышение содержания критических аминокислот на 0,89 г/кг зерна, лизина – 4,04–5,14 г/кг зерна;

– **зернобобовые** – увеличивается прибавка зеленой массы на 19–40 ц/га, содержание сырого протеина – на 0,2–2,1% и его сбор – на 1,4–2,9 ц/га, обеспеченность 1 кормовой единицы переваримым протеином – на 3,3–14,7 г; повышается урожайность семян люпина на 1,3–2,8 ц/га, содержание сырого протеина – на 1,3%, сбор протеина – на 0,5–1,3 ц/га, обеспеченность 1 к. ед. переваримым протеином – на 4,6–15,5 г, содержание незаменимых аминокислот в семенах – на 0,97–7,59 г/кг, что позволило уменьшить расход корма на 10–14% по сравнению с продукцией, полученной при внесении стандартных удобрений;

– **овощные культуры** – увеличивается урожайность сухого вещества моркови на 4,5–6,9 ц/га, столовой свеклы – 4,1–7,2 ц/га, капусты – 6,3–18,1 ц/га при снижении уровня накопления нитратов в продукции на 11–20%;

– **подсолнечник** – повышается урожайность зеленой массы на 30–129 ц/га, сухое вещество – на 5,8–25,8 ц/га, с получением прибыли в размере 10,6–25,7 долл./га с рентабельностью 5,2–12,2% (на легкосуглинистых почвах) и с прибылью от 3,8 до 13,9 долл./га и рентабельностью 1,9–6,8% (на связно-, рыхлосупесчаных почвах); увеличивается урожайность семян на 2,1–5,2 ц/га, содержание масла – на 0,5–1,3% и снижается невыполненность корзинок – на 8–10%.

# СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Обзор мирового рынка удобрений и оценка положения России // Еврохим. – 2004. – № 6. – С. 18.
2. Лапа, В. В. Потребность и перспективы применения минеральных удобрений в Республике Беларусь / В. В. Лапа // Перспективы производства минеральных удобрений в Республике Беларусь: материалы Респ. науч.-практ. конф., Минск, 29 сент. 2005 г. – Минск.: Юнипак, 2005. – С. 5–9.
3. Двойной суперфосфат: технология и применение / М. А. Шапкин [и др.]. – Л.: Химия, 1987. – 216 с.
4. Эвенчик, С. Д. Технология фосфорных и комплексных удобрений / С. Д. Эвенчик, А. А. Бродский. – М.: Химия, 1987. – С. 11.
5. Позин, М. Е. Технология минеральных удобрений / М. Е. Позин. – 5-е изд. – Л.: Химия, 1983. – С. 7.
6. Соколовский, А. А. Краткий справочник по минеральным удобрениям / А. А. Соколовский, Т. П. Унанянц. – М.: Химия, 1977. – 376 с.
7. Heffer, P. Fertilizers Outlook 2015–2019 / P. Heffer, M. Prudhomme // 83-rd IFA Annual Conference. Istanbul (Turkey), 25–27 May 2015. – 2015. – 37 p.
8. Тренды мирового рынка удобрений [Электронный ресурс] / Интернет-портал «Нефтехимия». – Минск, 22.10.2019. – Режим доступа: <http://www.belchemoil.by>. – Дата доступа: 30.06.2020.
9. IFA Strategic Events 2014 [Электронный ресурс] / Интернет-портал International Fertilizer Industry Association. IFA Communications/Agriculture/Innovation & Research Joint Meeting “Bridging Thoughts”, Paris, France, 28–30 January 2014. – Париж, 30.01.2014. – Режим доступа: <https://www.fertilizer.org/ItemDetail?iProductCode=9733Pdf&Category=ECO&WebsiteKey=08523834-accd-495f-b00b-f79e2820ae9d>. – Дата доступа: 03.06.2020.
10. IFA (Short-Term Fertilizer Outlook 2016–2017 [Электронный ресурс] / Интернет-портал International Fertilizer Industry

Association. IFA Strategic Forum, Dubai, UAE, 26–28 November 2016. – Дубай, 28.11.2016. – Режим доступа: [https://www.fertilizer.org/images/Library\\_Downloads/2016\\_IFA\\_Strategic\\_Forum\\_Short%20Term\\_Fertilizer\\_Outlook\\_2016\\_2017.pdf](https://www.fertilizer.org/images/Library_Downloads/2016_IFA_Strategic_Forum_Short%20Term_Fertilizer_Outlook_2016_2017.pdf). – Дата доступа: 03.06 2020.

11. China [Электронный ресурс] / Интернет-портал United Nations Commodity Trade Statistics Database, 2015. International Trade Statistics Yearbook. Vol. I. P. 128–129. – Vol. I, 28.11.2015. – Режим доступа: <https://comtrade.un.org/pb/downloads/2015/VolI2015.pdf>. – Дата доступа: 03.06 2020.

12. International trade statistics yearbook. Vol. 2. Trade by product [Электронный ресурс] / Интернет-портал United Nations Comtrade Database. – New York, 2016. – Режим доступа <https://comtrade.un.org/>. – Дата доступа: 23.03.2020.

13. Index Mundi, ЕвроХим, Акрон, РАПУ, 2015. – Режим доступа: <http://www.indexmundi.com/>. – Дата доступа: 23.03.2020.

14. Fertilizer Outlook 2009–2013: 77<sup>th</sup> IFA Annual Conference, Shanghai (China P. R.), 25–27 May 2009 / International Fertilizer Industry Association: Patrick Heffer and Michel Prud'homme. – Shanghai, 2009. – 12 p.

15. Калийный рынок, миновав нижнюю отметку, начинает восстанавливаться [Электронный ресурс] / Интернет-портал – Минск, 11.01.2017. – Режим доступа: <http://www.sb.by>. – Дата доступа: 21.02.2020.

16. Норов, А. М. Техническое перевооружение и развитие производства комплексных фосфорсодержащих удобрений / А. М. Норов, М. Н. Цикин, А. С. Малявин // Труды НИУИФ: к 100-летию основания института: в 2 т. – Вологда: Древности Севера, 2019. – Т. 1. – С. 64.

17. Рынок минеральных удобрений [Электронный ресурс] / Интернет-портал Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики» Институт «Центр развития». – 22.12.2015. – Режим доступа: <https://dcenter.hse.ru/data/2015/12/22/-1132768850/IV%20кв%202015.pdf>. – Дата доступа: 03.06 2020.

18. Отрасль минеральных удобрений [Электронный ресурс] / Интернет-портал «Картофельный союз» – М., 11.05.2017. – Режим доступа: <http://www.welikepotato.ru>. – Дата доступа: 05.04.2020.

19. Черняков, Д. В. Состояние, тенденции и перспективы развития белорусского рынка минеральных удобрений / Д. В. Черкасов // Argus Минеральные удобрения 2017. Производство, торговля

и логистика в странах СНГ: материалы 2-й Междунар. конф., 6–8 сент. 2017 г. – Минск, 2017. – С. 23.

20. В Казахстане – бездонный рынок минеральных удобрений [Электронный ресурс] / Интернет-портал Капитал. Центр деловой информации. – Алматы, 31.03.2017. – Режим доступа <https://kapital.kz/business/58657/v-kazahstane-bezdonnyj-rynok-mineralnyh-udobrenij.html>. – Дата доступа: 30.02.2020.

21. К 2019 году в РК увеличат объем производства минеральных удобрений в 1,7 раза – МИР РК [Электронный ресурс] / Интернет-портал Strategy 2050. – Астана, 21.09.2019. – Режим доступа: <http://strategy2050.kz/ru/news/26219/>. – Дата доступа: 03.06.2020.

22. Беларусь сегодня [Электронный ресурс] / Интернет-портал Республики Беларусь. – Минск, 11.01.2017. – Режим доступа: <http://www.sb.by>. – Дата доступа: 05.05.2020.

23. Мастеров, А. С. Влияние элементов технологии возделывания на урожайность и качество сельскохозяйственных культур / А. С. Мастеров, А. Р. Цыганов. – Горки: БГСХА, 2020. – 250 с.

24. Мастеров, А. С. Применение регуляторов роста, микроудобрений и микробиологических препаратов на сельскохозяйственных культурах / А. С. Мастеров. – Горки: БГСХА, 2019. – 264 с.

25. Мутинский Я. П. Агрохимические испытания гранулированных фосфоритов / Я. Мутинский, П. Кропачек // Агрохимия. – 1991. – № 6. – С. 15–20.

26. Гетройц, К. К. Учение о поглатительной способности почв / К. К. Гетройц. – Петроград: Нар.Ком.Зем., 1922. – 56 с.

27. Антипов-Каратаев, И. Н. Вопросы физикохимии почв и методы исследования / И. Н. Антипов-Каратаев (ред.). – М.: АН СССР, 1959. – 134 с.

28. Пермитина, Г. В. О растворимости механически активированных природных фосфатов / Г. В. Пермитина, С. П. Кочетков, З. А. Зорихина // Химия в сельском хозяйстве. – 1981. – № 3. – С. 30.

29. Пермитина, Г. В. Бескислотная технология получения удобрений на основе метода мокрой механохимической активации природных фосфатов: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Г. В. Пермитова. – М., 2007. – 23 с.

30. Сейтназаров, А. Р. Химическая и механохимическая активация фосфоритов Центральных Кызылкумов: автореф. дис. ... канд. техн. наук / А. Р. Сейтназаров. – Ташкент, 2005. – 23 с.

31. Позин, М. Е. Технология минеральных удобрений / М. Е. Позин. – Л.: Химия, 1983. – С. 4.
32. Воробьев, Н. И. Технология фосфорных и комплексных удобрений: тексты лекций / Н. И. Воробьев. – Минск, 2015. – 177 с.
33. Позин, М. Е. Технология минеральных удобрений / М. Е. Позин. – 5-е изд. – Л.: Химия, 1983. – 335 с.
34. Ван Везер, Д. Фосфор и его соединения / Д. Ван Везер. – М.: Изд-во иностр. Лит., 1962. – 386 с.
35. Гилис, М. Б. Рациональные способы внесения удобрений / М. Б. Гилис. – М.: Колос, 1975. – 240 с.
36. Комплексные удобрения: справ. пособие / В. Г. Минеев [и др.]; под ред. В. Г. Минеева. – М.: Агропромиздат, 1986. – 252 с.
37. Кочетков, В. Н. Фосфорсодержащие удобрения: справочник / В. Н. Кочетков; под ред. проф. А. А. Соколовского. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
38. Способ получения аммонизированного гранулированного суперфосфата: пат. 12834 Респ. Беларусь, МКИ7 С 05В 1/00 / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, А. Н. Гаврилюк, А. А. Менделеева, В. Е. Первинкин, А. А. Людков, Н. Н. Сеген; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № а 20081404; заявл. 06.11.08; опубл. 04.11.09 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 3. – С. 99.
39. Способ получения аммонизированного суперфосфата: пат. 11210 Респ. Беларусь, МКИ7 С С 05В 1/00 / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, А. Н. Гаврилюк, В. Е. Первинкин, А. А. Людков, Н. Н. Сеген, А. М. Козлова, В. Г. Казак, Н. М. Бризицкая, А. С. Малявин; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т, Гомел. хим. завод. – № а 20060547; заявл. 02.06.06; опубл. 30.10.08 // Афіцыйны бюл. / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – № 5. – С. 86.
40. Класеен, П. В. Основные процессы технологии минеральных удобрений / П. В. Класен, И. Г. Гришаль. – Л.: Химия, 1990. – 304 с.
41. Норов, А. М. Применение опыта и научного потенциала АО «НИУИФ» для создания и внедрения наилучших доступных гибких технологий комплексных фосфорсодержащих удобрений / А. М. Норов [и др.] // Труды НИУИФ: к 100-летию основания института: в 2 т. – Вологда: Древности Севера, 2019. – Т. 2. – С. 250–261.
42. Кононов, А. В. Основы технологии комплексных удобрений / А. В. Кононов, В. Н. Стерлин, Л. И. Евдокимова. – М.: Химия, 1988. – 320 с.

43. Crystallographic Properties of Fertilizer Compounds / J. R. Lehr [et al.] // Chem. Eng. Bull. – 1967. – № 6. – P. 37.

44. Исследование взаимодействия в системе  $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Фосфаты-87: тез. докл. Всерос. конф. / Н. И. Воробьев [и др.]. – Ташкент, 1987. – С. 511.

45. Якубджанова, С. П. Растворимость тетракарбамида монокальцийфосфата в воде / С. П. Якубджанова, М. А. Касимова // Узб. хим. журн. – 1973. – № 6. – С. 18.

46. Якубджанова, С. П. Физико-химические свойства монокальцийфосфата карбамида / С. П. Якубджанова, М. А. Касимова, Н. Н. Тугова // Химическая промышленность. – 1976. – № 4. – С. 285–286.

47. Молоносов, Н. Л. Развитие производства и применения смешенных удобрений в СССР и за рубежом / Н. Л. Молоносов, Т. П. Унанянц. – М.: ВНИИТЭИсельхоз, 1978. – 56 с.

48. Способ получения калийфосфорного удобрения: а. с. 998449 СССР, МКИ5 С 05 D 1/02, С 05 В 7/00 / Д. З. Крикливый, Л. М. Гаврилюк, В. Е. Палий, Е. А. Марченко. – № 3355547; заявл. 16.09.1981; опубл. 23.02.1983 // Открытия. Изобрет. – 1983. – № 7. – С. 154.

49. Способ получения гранулированного фосфорно-калийного удобрения: пат. 2029756 РФ, МПК С 05 D 1/02, С 05 В 19/02 / А. В. Кононов [и др.]; заявитель ПО «Уралкалий». – № 5026745/26; заявл. 11.02.1992; опубл. 27.02.1995 // Официальный бюл. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности и товарным знакам. – 1995. – № 6. – С. 153.

50. Способ получения гранулированных фосфорсодержащих сложносмешанных удобрений: пат. 2121990 РФ, МПК С 05 G 1/06 / П. В. Классен, Т. И. Завертеева; заявитель ОАО «НИУИФ». – № 97121483/25; заявл. 04.12.1997; опубл. 20.11.1998 // Официальный бюл. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности и товарным знакам. – 1998. – № 32 (II). – С. 381.

51. Способ получения сложных удобрений: пат. 2145316 РФ, МПК С 05 В 11/06 / Б. А. Дмитриевский [и др.]; заявитель ООО «Эковита». – № 99104421/12; заявл. 02.03.1999; опубл. 10.02.2000 // Официальный бюл. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности и товарным знакам. – 2000. – № 4 (II). – С. 396.

52. Способ получения азотно-фосфорного удобрения: пат. 2263652 РФ, МПК7 С 05 G 1/06, С 05 С 1/02 / А. Н. Авраменко [и др.]; заявитель ЗАО «Минерально-химическая компания «Евро-



Хим». – № 2004133771/15; заявл. 19.11.2004; опубл. 10.11.2005 // Официальный бюл. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности и товарным знакам. – 2005. – № 31 (электронный носитель) от 10.11.2005.

53. Свойства карбоаммофоски и способы их улучшения / А. М. Норов [и др.] // Химическая промышленность сегодня. – 2012. – № 6. – С. 6–10.

54. Способ получения аммонизированного гранулированного суперфосфата: пат. 2107053 РФ, МПК6 С 05 В 1/06 / Н. Н. Треушенко [и др.]; заявитель ЗАО «Эковита» и АООТ «Фосфорит». – № 97103027/25; заявл. 25.02.1997; опубл. 20.03.1998 // Официальный бюл. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности и товарным знакам. – 1998. – № 8 (II). – С. 385.

55. Способ получения сложных удобрений: а. с. 1057478 СССР, МКИ5 С 05 В 7/00 / С. В. Запольский [и др.]. – № 3443853/23; заявл. 28.05.1982; опубл. 30.11.1983 // Открытия. Изобрет. – 1983. – № 44. – С. 99.

56. Способ получения фосфорсодержащих сложно-смешанных удобрений: пат. 2084432 РФ, МПК6 С 05 G 1/06 / П. В. Классен [и др.]. – № 95111062/25; заявл. 28.06.1995; опубл. 20.07.1997 // Официальный бюл. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности и товарным знакам. – 1997. – № 20. – С. 250–251.

57. Способ получения сложных удобрений: пат. 2107055 РФ, МПК6 С 05 G 1/06 / Б. А. Дмитриевский [и др.]; заявитель ЗАО «Эковита». – № 97103028/25; заявл. 25.02.1997; опубл. 20.03.1998 // Официальный бюл. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности и товарным знакам. – 1998. – № 8 (II). – С. 385.

58. Способ получения фосфорно-калийных удобрений: пат. 2188809 РФ, МПК7 С 05 G 1/00, С 05 В 11/04, С 05 D 1/00 / Б. А. Дмитриевский [и др.]; заявитель ООО «Эковита». – № 2001111969/12; заявл. 27.04.2001; опубл. 10.09.2002 // Официальный бюл. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности и товарным знакам. – 2002. – № 25 (II). – С. 373.

59. Способ получения фосфорно-калийных удобрений: пат. 2126373 РФ, МПК6 С 05 В 11/08, С 05 D 1/00 / Н. Н. Треушенко [и др.]; заявитель ООО «Эковита». – № 97108349/25; заявл. 20.05.1997; опубл. 20.02.1999 // Официальный бюл. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности и товарным знакам. – 1999. – № 5 (III). – С. 551.

60. Способ получения фосфорно-калийных удобрений: пат. 2167134 РФ, МПК6 С 05 В 11/08, С 05 D 1/00 / Б. А. Дмитриевский [и др.]; заявитель ООО «Научно-производственная фирма «Интерком». – № 2000115527/12; заявл. 14.06.2000; опубл. 20.05.2001 // Официальный бюл. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности и товарным знакам. – 2001. – № 14 (II). – С. 379.

61. Кувшинников, И. М. Уравновешенные сложные удобрения на основе фосфатов аммония и карбамида / И. М. Кувшинников // Химическая промышленность. – 1989. – № 16. – С. 747–748.

62. Получение комплексного NPK удобрения / Д. И. Андронов [и др.]. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2001. – С. 141–142.

63. Бесков, В. С. Физическая химия и электрохимия: межвуз. сб. науч. тр. / В. С. Бесков, И. А. Почиталкина, А. В. Янков. – Новомосковск: Изд-во РХТУ Новомоск. ин-та, 1999. – С. 56–57.

64. Физико-химические свойства комплексных уравновешенных марок NPK-удобрений с использованием карбамида / К. Г. Горбовский [и др.] // Химическая промышленность сегодня. – 2013. – № 6. – С. 12–19.

65. Способ получения сложных удобрений: а. с. 1393830 СССР, С 05 В 11/06, С 05 D 9/02 / В. А. Жилин [и др.]. – № 4054512/23-26; заявл. 28.02.1986; опубл. 07.05.1988 // Открытия. Изобрет. – 1988. – № 17. – С. 113.

66. Способ получения сложного удобрения: а. с. 775096 СССР, С 05 В 11/06 / Ю. И. Кочемба [и др.]. – № 2589105/23-26; заявл. 07.03.1978; опубл. 30.10.1980 // Открытия. Изобрет. – 1980. – № 40. – С. 121.

67. Способ получения сложного удобрения: а. с. 1204609 СССР, С 05 В 11/06 / А. В. Янков [и др.]; Новомосковский филиал Московского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени химико-технологического института им. Д. И. Менделеева. – № 3676389/23-26; заявл. 03.11.1983; опубл. 15.01.1986 // Открытия. Изобрет. – 1986. – № 2. – С. 100.

68. Способ получения сложного удобрения: а. с. 1685901 СССР, С 05 В 11/06 / Л. К. Островский [и др.]; Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова и Белорусский научно-исследовательский институт почвоведения и агрохимии. – № 4755876/26; заявл. 03.11.1989; опубл. 23.10.1991 // Открытия. Изобрет. – 1991. – № 39. – С. 92.

69. Дормешкин, О. Б. Повышение эффективности использования сырья в производстве фосфорных и комплексных удобрений / О. Б. Дормешкин // Наука и инновации. – 2005. – № 2. – С. 48–59.

70. Исследование и разработка рациональных методов утилизации отходов производств фосфорных удобрений / Н. И. Воробьев [и др.] // Проблемы рационального использования фосфатного сырья и интенсификации технологических процессов: тезисы докл. Всесоюз. совещания, Черкассы, 14–16 ноября 1989 г. – Черкассы, 1989. – С. 91–92.

71. Новый способ получения удобрений на основе карбамида и суперфосфата / Дж. Пендплис [и др.] // Мир серы, N, P и K. – 1994. – С. 52–59.

72. Суперфосфат / пер. с англ. Е. Б. Бруцкус, Е. В. Южной; под ред. А. А. Соколовского. – М.: Химия, 1969. – 336 с.

73. Агрохимия: учебник / И. Р. Вильдфлуш [и др.]. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 703 с.

74. Методика определения потребности в минеральных удобрениях под планируемую урожайность сельскохозяйственных культур на уровне района и области / В. И. Бельский [и др.]. – Минск: Ин-т экономики НАН Беларуси, 2006. – 44 с.

75. Методика расчета баланса гумуса в земледелии Республики Беларусь / В. В. Лапа [и др.]; Ин-т почвоведения и агрохимии. – Минск: БелНИВНФ в АПК, 2007. – 20 с.

76. Применение удобрений при возделывании овощных культур / В. В. Скорина [и др.]. – Минск: БГТУ, 2012. – 16 с.

77. Рекомендации для расчета на персональном компьютере оптимальных доз удобрений под овощные культуры / М. Ф. Степуро [и др.]. – Минск: Институт овощеводства, 2012. – 36 с.

78. Справочник агрохимика / В. В. Лапа [и др.]; Ин-т почвоведения и агрохимии. – Минск: Беларуская навука, 2007. – 390 с.

79. Фосфаты в XXI веке / под ред. Ю. А. Кипермана.; ВИЭМС. – Москва; Алматы; Жанатас, 1998. – 208 с.

80. Кармышов, В. Ф. Производство и применение кормовых фосфатов / В. Ф. Кармышов, Б. П. Соболев, В. Н. Носов. – М.: Химия, 1987. – 272 с.

81. Кармышов, В. Ф. Химическая переработка фосфоритов / В. Ф. Кармышов. – М.: Химия, 1983. – 304 с.

82. Ангелов, А. И. Мировое производство и потребление фосфатного сырья / А. И. Ангелов, Б. В. Левин, П. В. Классен // Горный журнал. – 2003. – № 4–5. – С. 6–11.

83. Гиммельфарб, Б. М. Закономерности размещения месторождений фосфоритов СССР и их генетическая классификация / Б. М. Гиммельфарб. – М.: Недра, 1965. – 308 с.
84. Сычев, В. Г. Минеральные удобрения в сельском хозяйстве России: потребность и реальность / В. Г. Сычев // Рос. хим. журнал. – 2005. – Т. XI–IX, № 3. – С. 11–13.
85. 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.
86. Состояние и перспективы производства фосфорных и комплексных удобрений / О. Б. Дормешкин [и др.]. // Вестник Белнефтехима. – 2006. – № 10. – С. 46–51.
87. Алисова, Н. В. Экономика химической промышленности капиталистических стран / Н. В. Алисова. – М.: Химия, 1989. – 365 с.
88. Ангелов, А. И. Фосфатное сырьё / А. И. Ангелов, Б. В. Левин, Ю. Д. Черненко. – М.: Недра, 2000. – 401 с.
89. Ерёмин, Н. И. Неметаллические полезные ископаемые / Н. И. Еремин. – 2-е изд. – М.: Изд-во МГУ, 2004. – 389 с.
90. Сальман, И. С. Геолого-технологическая оценка месторождений фосфатной руды Сирийской Арабской Республики / И. С. Сальман. – М.: МГГУ, 2008. – 23 с.
91. Интернет-портрет Винницкого региона [Электронный ресурс] / Справочник полезных ископаемых. – Винница, 2015. – Режим доступа: <http://expo.vin.com.ua/ru/main/minerals/#Тос503697185>. – Дата доступа: 11.01.2015.
92. Рыщенко, И. М. Исследование технологии удобрений на основе фосфат-глауконитового концентрата Украины / И. М. Рыщенко, И. С. Савенков, И. С. Белогур // Химия и химическая технология. – Иваново, 2014. – Том 57, вып. 1. – С. 83–87.
93. Исследование кинетики разложения Ново-Амвросиевского концентрата азотной кислотой / С. И. Белогур [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 5. – С. 255–256.
94. Исследование кинетики разложения Ново-Амвросиевского концентрата азотной кислотой / С. И. Белогур [и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2007. – № 9. – С. 125–128.
95. Технология фосфорных и комплексных удобрений / под ред. С. Д. Эвенчика, А. А. Бродского. – М.: Химия, 1987. – 464 с.

96. Получение обогащенного суперфосфата из низкосортного фосфатного сырья Егорьевского месторождения / А. И. Ангелов [и др.] // Химическая промышленность сегодня. – 2006. – № 1. – С. 13–21.

97. Соколов, А. С. Сколько в России осталось «элементов жизни» / А. С. Соколов // Природно-ресурсные ведомости. – 2003. – № 47. – С. 5–10.

98. Ангелов, А. И. Возможности промышленности фосфорных удобрений в обеспечении продовольственной безопасности России / А. И. Ангелов, Б. В. Левин, А. А. Барбашин // Мир серы, N, P и K. – 2005. – Вып. 5. – С. 3–8.

99. Гурьев, А. А. Устойчивое развитие рудно-сырьевой базы и обогатительных мощностей АО «Апатит» на основе лучших инженерных решений / А. А. Гурьев // Труды НИУИФ: к 100-летию основания института: в 2 т. – Вологда: Древности Севера, 2019. – Т. 1. – С. 84–99.

100. Рассмотрение процесса модернизации действующих обогатительных фабрик на примере АНОФ-2 и АНОФ-3 / А. А. Клемятов [и др.] // Труды НИУИФ: к 100-летию основания института: в 2 т. – Вологда: Древности Севера, 2019. – Т. 1. – С. 110–119.

101. Никишин, Д. Ю. Современные решения по повышению уровня добычи подземных рудников АО «Апатит» / Д. Ю. Никишин, В. Л. Воробьев, А. А. Погинец // Труды НИУИФ: к 100-летию основания института: в 2 т. – Вологда: Древности Севера, 2019. – Т. 1. – С. 120–129.

102. Смирнов, Ю. М. К вопросу модернизации производства хибинского апатитового концентрата / Ю. М. Смирнов // Хим. промышленность. – 2001. – № 9. – С. 12–15.

103. Ерёмин, Н. И. Неметаллические полезные ископаемые / Н. И. Еремин. – 3-е изд. – М.: Изд-во МГУ, 2007. – 459 с.

104. Концепция долгосрочного развития Ковдорского ГОКа «40 + 40» / И. В. Мелик-Гайказов [и др.] // Горный журнал. – 2002. – Спецвыпуск. – С. 6–12.

105. Красильникова, И. Г. Минеральный состав некоторых новых месторождений фосфатного сырья / И. Г. Красильникова, В. Г. Дубинин, И. С. Смирнов. – Апатиты: Наука, 1968. – 23 с.

106. Классен, П. В. Технология экстракционной фосфорной кислоты из Ковдорского апатитового концентрата / П. В. Классен, Б. И. Шуб, Э. В. Хлебодарова // Труды НИУИФ к 85-летию

НИУИФ / Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам имени проф. Я. В. Самойлова; редкол.: Б. В. Левин [и др.]. – М., 2004. – С. 83–88.

107. Марказен, З. Х. Получение экстракционной фосфорной кислоты из магнийсодержащего фосфатного сырья: обзор. информ., сер.: Фосфорная промышленность / З. Х. Марказен, Л. Н. Сыркин, М. М. Лившиц; под ред. И. Б. Грикунова. – М.: НИИТЭХИМ, 1984. – С. 40.

108. Перспективы обеспеченности промышленности минеральных удобрений фосфатным сырьем / А. И. Ангелов [и др.] // Химическая промышленность сегодня. – 2006. – № 7. – С. 11–17.

109. Информационный Интернет-портал Российской Федерации [Электронный ресурс] / Фосфориты. Фосфоритные руды. Месторождения. – Москва, 2015. – Режим доступа: <http://chem21.info/info/1008442/>. – Дата доступа: 11.01.2015.

110. Технологическая оценка качества низкосортного фосфатного сырья месторождения Унеча / А. С. Малявин [и др.] // Химическая технология. – 2007. – Т. 8, № 3. – С. 102–105.

111. Сравнительная эколого-химическая оценка качества низкосортного фосфатного сырья месторождения Унеча / В. Г. Казак [и др.] // Химическая технология. – 2007. – Т. 8, № 7. – С. 294–297.

112. Артеменко, В. Г. О возможности использования Кинемешских фосфоритов для производства фосфорных удобрений / В. Г. Артеменко // Химическая технология. – 2012. – Т. 13, № 9. – С. 525–527.

113. Борьба за выживание / Дж. Пендпис // Мир серы, N, P и K. – 1997. – № 1. – С. 23–25.

114. Global fertilizers and raw materials supply and supply/demand balances: 2005–2009 // 73<sup>rd</sup> IFA Annual Conference Kuala Lumpur (Malaysia), 6–8 June 2005. – 2005. – P. 24–32.

115. Usmanov Kh., Influence of modifying additives on the properties of dispersed phosphorites / Chernyahova R., Dzhusipbekov N. // Perspectives of Innovations, Economics & Business. International Cross-Industry Journal. – 2010. – Vol. 6, issue 3. – P. 131–133.

116. Шохин, В. Н., Флотационно-химическое обогащение фосфатных руд / В. Н. Шохин, Н. К. Шувалова, Н. Н. Треущенко. – М.: Недра, 1991. – 205 с.



117. Фосфориты. – Режим доступа: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4868.html>. – Дата доступа: 05.04.2020.

118. Завершилась рабочая поездка Главы государства Н. А. Назарбаева в Жамбылскую область [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.akorda.kz/ru/page/page\\_zavershilas-rabochaya-poezdka-glavy-gosudarstva-nursultana-nazarbaeva-v-zhambyls\\_1348723230?print=1](http://www.akorda.kz/ru/page/page_zavershilas-rabochaya-poezdka-glavy-gosudarstva-nursultana-nazarbaeva-v-zhambyls_1348723230?print=1). – Дата доступа: 23.04.2020.

119. Каратауский фосфоритоносный бассейн [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.mining-enc.ru/k/karatauskij-fosforitonosnyj-bassejn/>. – Дата доступа: 15.03.2020.

120. Электротермия фосфора / под ред. В. А. Ершова, С. Д. Пименова. – СПб.: Химия, 1996. – 246 с.

121. Переработка фосфоритов Каратау / под ред. М. Е. Позина. – Л.: Химия, 1975. – 272 с.

122. Zhantasov, K. T. e. a. «BENEFICATION OF OFF-GRADE CHROMITE ORE FOR PRODUCTION OF» European International Journal of Science and Technology. – 2014. – Vol. 2, no. 4. – P. 45–56.

123. Смирнов, А. И. Вещественный состав и условия формирования основных типов фосфоритов / А. И. Смирнов. – М.: Недра, 1972. – 196 с.

124. Баскакова, М. И. Теоретические основы и разработка технологии флотационного обогащения руд Каратау / А. И. Смирнов, Л. И. Стрёмовский, М. П. Анипкина // Труды ГИГХС. – 1987. – Вып. 71. – С. 106–114.

125. Мухтаров, М. А. Универсальный комплексный показатель качества минерального сырья бассейна Каратау для фосфорной промышленности // Труды ЛенНИИГипрохима. – 1969. – Вып. 3. – С. 27–29.

126. Смирнов, А. И. Общая характеристика фосфоритов / А. И. Смирнов, Т. Я. Бурубина // Труды ГИГХС. – 1975. – Вып. 30. – С. 48–75.

127. Большакова, А. П. Требования, предъявляемые к сырью, используемому в производстве желтого фосфора и существующие методы подготовки сырья перед электровозгонкой / А. П. Большакова, В. Ф. Осипов, Л. И. Заикина // Труды ЛенНИИГипрохима. – 1967. – Вып. 1. – С. 8–23.

128. Геология месторождений фосфоритов, методика их прогнозирования и поисков / гл. ред. А. С. Зверев. – М.: Недра, 1980. – 247 с.

129. Ершов, В. А. Проблема комплексной переработки фосфоритов Каратау / В. А. Ершов // Фосфорная промышленность. – 1972. – Вып. 3 (8). – С. 16–19.
130. Блисковский, В. З. Вещественный состав и обогатимость фосфоритовых руд / В. З. Блисковский. – М.: Недра, 1983. – 200 с.
131. Тургумбаева, Р. Х. Исследование физико-химических свойств литологических разностей фосфоритов / Р. Х. Тургумбаева // Вестник КазНУ имени Аль-Фараби. Сер. химическая. – 2004. – № 3. – С. 306–313.
132. Шохин, В. Н. Флотационно-химическое обогащение фосфатных руд / В. Н. Шохин, Н. К. Шувалова, Н. Н. Треушенко. – М.: Недра, 1991. – 205 с.
133. Вовкотруб, Н. Ф. Безотходная технология переработки низкосортных природных фосфатов в минеральные удобрения / Н. Ф. Вовкотруб, Н. М. Городний, С. В. Паховчишин // Химическая технология. – 1988. – № 2. – С. 26–29.
134. Sigrist, K. Durch mechanisch aktivierten Apatit Löslichkeit / K. Sigrist, R. Pothig, R. Paudert // Z. phys. Chem. (DDR). – 1980. – Bd. 261, N. 5. – S. 847–856.
135. Жирнов, Е. Н. Экспериментальная установка для исследования кинетических и технологических параметров и процесса разрушения твердых частиц в планетарных центробежных мельницах / Е. Н. Жирнов // Физико-химические исследования механически активированных минеральных веществ. – Новосибирск: Наука, 1975. – С. 13–16.
136. Янишевский, Ф. В. Разработка универсального показателя эффективности фосфоритов / А. И. Ангелов, Ф. В. Янишевский, В. Г. Дубинин // Агрохимия. – 1989. – № 7. – С. 8–17.
137. Житов, В. В. Эффективность применения местных фосфатов в Иркутской области / В. В. Жигалов, В. П. Жигалов, А. А. Казаков // Химия в сельском хозяйстве. – 1986. – № 4. – С. 21–23.
138. Tiessen, P. A. Das neue Prinzip der Zersetzung der Rohstoffe bis zur Phosphatdünger produzieren / P. Tiessen, Heinicke G., T. Tribofos // Spectrum. – 1981. – N 4. – S. 8–11.
139. Шумаков, Н. С. Результаты научно-исследовательских и опытных работ по агломерации фосфоритов / Н. С. Шумаков, И. Г. Альперович // Фосфорная промышленность. – 1978. – № 2. – С. 1–5.

140. Пляцук, Л. Д. Методы переработки природных фосфатов / С. В. Вакал, Л. Д. Пляцук, Н. И. Андриенко // Вестник Сумского гос. университета / Вісник СумДУ. – 2006. – № 5 (89). – С. 108–115.
141. Переработка фосфоритов Каратау / под ред. М. Е. Познина [и др.]. – Л.: Химия, 1975. – 272 с.
142. Открытая разработка фосфоритных месторождений Каратау [и др.]. – А-Ата: Наука АН КазССР, 1970. – 188 с.
143. Геология месторождений фосфоритов: сб. ст. / отв. ред. проф. Б. М. Гиммельфарб. – Вып. 7. – М.: Госгортехиздат, 1962. – 280 с.
144. Смирнов, А. И. Вещественный состав фосфоритных руд Актюбинского фосфоритоносного бассейна / А. И. Смирнов, Т. П. Буробина // Труды ГИГХС. – 1974. – Вып. 30. – С. 48–75.
145. Кармышев, В. Ф. Получение ЭФК из Чилисайских концентратов первичного обогащения / В. Ф. Кармышев, Л. И. Самигуллина, А. В. Харитонов // Труды НИУИФ. – 1977. – Вып. 231. – С. 179–183.
146. Самигуллина, Л. И. Особенности переработки Чилисайских фосфоритов на ЭФК / Л. И. Самигуллина, А. В. Харитонов, А. Ю. Рой // Технология неорганических веществ и минеральных удобрений: тез. докл. XII Всесоюз. науч.-техн. конф. – Чимкент: Казахст. хим.-техн. ин-т, 1981. – Т. 1. – С. 219–221.
147. Рээмет, О. Г. Применяя дезинтеграторную технику / О. Г. Рээмет, Б. У. Шагарова, Н. А. Берковская // Химия в сельском хозяйстве. – 1986. – № 2. – С. 431–432.
148. Техничко-экономический доклад целесообразности освоения месторождений белорусских фосфоритов: отчет о НИР (заключ.) / Белорус. науч.-исслед. и проектно-техн. ин-т горной и хим. пром-сти; рук. темы И. Б. Махлянкин. – Минск, 1998. – 106 с.
149. Полезные ископаемые Беларуси: к 75-летию БелНИГРИ / редкол.: П. З. Хомич [и др.]. – Минск: Адукацыя і выхаванне, 2002. – 528 с.
150. Ешимова, В. М. Фосфоритоносность неокотамских отложений Белоруссии / В. М. Ешимова, Ю. Г. Копысов // Геология месторождений строительных материалов и других неметаллических полезных ископаемых БССР. – Минск: БелНИГРИ, 1984. – С. 68–76.
151. Вечер, В. А. Фосфоритоносная формация коры выветривания меловых отложений Белоруссии / В. А. Вечер, Л. И. Матрунчик, В. П. Самодуров // Проблемы минерального платформенного чехла

и кристаллического фундамента БССР. – Минск: БелНИГРИ, 1986. – С. 171–177

152. Коршунов, В. В. О направлениях научных исследований по использованию бедных фосфоритовых руд в производстве минеральных удобрений / В. В. Коршунов // Мир серы, N, P и K. – 2003. – Вып. 5. – С. 7.

153. Вещественный состав фосфоритов Мстиславльского месторождения / Ф. Ф. Можейко [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2002. – № 2. – С. 103–107.

154. Ратобыльская, Л. Д. Обогащение фосфоритных руд / Л. Д. Ратобыльская. – М.: Недра, 1979. – 290 с.

155. Комбинированные методы получения высококачественного фосфатного концентрата и кондиционной фосфоритной муки при обогащении желваковых фосфоритов / Ф. Ф. Можейко [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2015. – № 3. – С. 41–47.

156. Дормешкин, О. Б. Влияние видов фосфатного сырья и технологический процесс производства экстракционной фосфорной кислоты и комплексных удобрений / О. Б. Дормешкин, А. Н. Гаврилюк, Г. Х. Черчес // Труды БГТУ. – 2013. – № 3: Химия и технология неорганических веществ. – С. 71–76.

157. Расчеты по технологии неорганических веществ: учеб. пособие / М. Е. Позин [и др.]; под общ. ред. М. Е. Позина. – 2-е изд., перераб. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1977. – 495 с.

158. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т. 5, кн. 1. Угольные бассейны и месторождения Казасхтана / под общ. ред. А. М. Кожегильдина. – М.: Недра, 1973. – 720 с.

159. Кузнецов, Б. Н. Катализ химических превращений угля и биомассы / Б. Н. Кузнецов. – Новосибирск: Наука, 1990. – 302 с.

160. Химия и переработка угля / В. Г. Липович [и др.]. – М.: Химия, 1988. – 336 с.

161. Кухаренко, Т. А. Методы определения содержания гуминовых кислот в твёрдых горючих ископаемых. / Т. А. Кухаренко // Химия и технология топлива. – 1956. – № 5. – С. 32–43.

162. Кухаренко, Т. А. Основы технологии производства гуминовых кислот / Т. А. Кухаренко, С. А. Шапиро // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – Харьков, 1957. – С. 39–45.

163. Кухаренко, Т. А. О методах выделения гуминовых кислот из торфов и углей / Т. А. Кухаренко // Химия твёрдого топлива. – 1980. – № 5. – С. 84–87.

164. Волков, Г. М. Способ получения гуминовых удобрений из твёрдого ископаемого горючего: а. с. 116114 СССР, Кл. 16, 14 / Л. Л. Хотунцев, Т. А. Кухаренко, Г. М. Волков (СССР). – 1958. – № 11. – С. 29.

165. Волков, Г. М. Диспергационный метод извлечения гуминовых кислот из низкокалорийных топлив / Г. М. Волков // Новые методы рационального использования местных топлив. – Рига: Изд-во Латв. ССР, 1959. – С. 231–244.

166. Волков, Г. М. О технологии производства гуминовых кислот / Г. М. Волков // Тр. Ин-та горючих ископаемых. – 1961. Т. XII. – С. 65–76.

167. Волков, Г. М. Диспергационный метод извлечения гуминовых кислот из твёрдых горючих ископаемых / Г. М. Волков, Л. Л. Хотунцев // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – Киев: Госсельхозиздат УССР, 1962. – С. 533–539.

168. Екатеринина, Л. Н. Химические изменения углей при измельчении / Л. Н. Екатеринина, Т. М. Хренкова, Л. В. Мотовилова // Химия твёрдого топлива. – 1977. – № 4. – С. 36–37.

169. Гирина, Л. В. Способ повышения выхода гуматов из бурого угля Александрийского месторождения / Л. В. Гирина, В. И. Дуленко, И. Н. Думбай // Химические продукты из угля. – Киев: Наукова думка, 1983. – С. 49–56.

170. Гирина, Л. В. Интенсификация процесса извлечения гуминовых кислот из бурого угля при диспергировании / Л. В. Гирина [и др.] // Химия твёрдого топлива. – 1985. – № 6. – С. 59–65.

171. Лебедев, В. В. Изменение пористости углей при вибропомоле / В. В. Лебедев, Г. С. Головина, К. И. Чередкова // Химия твёрдого топлива. – 1978. – № 5. – С. 43–44.

172. Изменение свойств углей при диспергировании / В. В. Лебедев [и др.] // Химия твёрдого топлива. – 1977. – № 6. – С. 11–16.

173. Пройдаков, А. Г. Гуминовые кислоты из бурых углей, обработанных механически в присутствии воздуха / А. Г. Пройдаков, А. В. Полубенцев, Л. А. Кузнецова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – № 13. – С. 641–647.

174. Пройдаков, А. Г. Окисление углей в процессе механообработки / А. Г. Пройдаков, Г. А. Калабин // Химия твердого топлива. – 2009. – № 2. – С. 28–36.

175. Пройдаков, А. Г. Кинетические параметры и критерии активации процесса окислительной механодеструкции углей /

А. Г. Пройдаков, Д. А. Григорьев, Б. Р. Садыков // Химия твердого топлива. – 2010. – № 6. – С. 31–37.

176. Пройдаков, А. Г. Окислительно-восстановительная механодеструкция природного органического сырья: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / А. Г. Пройдаков // Иркутск, 2010. – 41 с.

177. Пройдаков, А. Г. Гуминовые кислоты из механообработанных углей (обзор) / А. Г. Пройдаков // Химия твёрдого топлива. – 2009. – № 1. – С. 13–19.

178. Характер изменения свойств углей при размоле / Т. М. Хренкова [и др.] // Химия твёрдого топлива. – 1975. – № 1. – С. 11–17.

179. Некоторые физико-химические изменения углей при сверхтонком измельчении / А. А. Гонцов [и др.] // Химия твёрдого топлива. – 1974. – № 4. – С. 28–32.

180. Жуков, Н. А. Окисление бурого угля Канско-Ачинского бассейна с целью увеличения выхода гуминовых кислот / Н. А. Жуков, Э. П. Старке, Е. Т. Афонина // Химия твёрдого топлива. – 1970. – № 2. – С. 107–112.

181. Особенности окисления бурых углей Канско-Ачинского бассейна в пласте / Т. А. Кухаренко [и др.] // Химия твёрдого топлива. – 1967. – № 2. – С. 20–30.

182. Окисление как химический способ переработки твёрдого топлива. / В. А. Проскуряков [и др.] // Химия твёрдого топлива. – 1971. – № 5. – С. 42–50.

183. Смирнов, Р. Н. Реакции окисления и некоторые вопросы структуры вещества углей. / Р. Н. Смирнов // Тр. Ин-та горючих ископаемых. – 1963. – Т. XXI. – С. 16–68.

184. Способ получения смеси ароматических поликарбоновых кислот: а. с. 144821 СССР, кл. 12а, 14 / А. С. Савельев, Т. Е. Введенская, Т. А. Кухаренко, Е. А. Григорьева. – 1962. – № 4. – С. 17.

185. Окисление Среднеазиатских углей кислородом под давлением / З. А. Румянцева [и др.] // Доклады АН Таджикской ССР. – 1964. – Т. VII, № 7. – С. 21–25.

186. Карбонилсодержащие соединения в продуктах окисления углей кислородом под давлением / З. А. Румянцева [и др.] // Химия твёрдого топлива. – 1968. – № 2. – С. 81–85.

187. О химической природе водорастворимых карбонилсодержащих кислот в продуктах окисления угля. / З. А. Румянцева [и др.] // Химия твёрдого топлива. – 1974. – № 6. – С. 56–60.



188. Румянцева, З. А. Исследование водорастворимых кислот спиртобензольного экстракта выветрившегося бурого угля. / З. А. Румянцева, В. С. Полянская, А. И. Гальченко // Химия твёрдого топлива. – 1979. – № 2. – С. 112–115.

189. Гарцман, Б. Б. О строении молекул водорастворимых продуктов окисления гумусового угля / Б. Б. Гарцман, З. А. Румянцева, Э. П. Бурякова // Химия твёрдого топлива. – 1981. – № 3. – С. 31–34.

190. Смирнов, Р. Н. Исследование структуры углей методом окисления и нитрования / Р. Н. Смирнов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 90 с.

191. Baris, H. Lignite –based nitrogenous fertilizers. / H. Baris, S. Dincer // Energy Sources. – 1983. – Vol. 7, no. 2. – P. 87–94.

192. Coca, J. Production of a nitrogenous humic fertilizer by the oxidation – ammoniation of lignite / J. Coca, R. Alvarez, A. B. Fuertes // Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Dev. – 1984. – Vol. 23, no. 4. – P. 620–624.

193. Таджиев, А. Т. К вопросу о химической структуре витре-нитов бурых углей / А. Т. Таджиев, Р. А. Халмухамедова // Исследование минерального и растительного сырья Узбекистана. – Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1962. – С. 192–203.

194. Таджиев, А. Т. К вопросу об окислительно-гидролитическом расщеплении углей / А. Т. Таджиев, Н. А. Коваленко // Полимерные и гуминовые препараты в народном хозяйстве. – Ташкент: Изд-во «Наука» УзССР, 1964. – С. 11–20.

195. Установление индивидуального состава водорастворимых кислот, полученных окислением углей, хромато-масс-спектрометрическим методом / З. А. Румянцева [и др.] // Химия твёрдого топлива. – 1979. – № 2. – С. 105–111.

196. Румянцева, З. А. Об индивидуальном составе водорастворимых поликарбоновых кислот, полученных при окислении гумусовых углей / З. А. Румянцева, Б. Б. Гарцман, Н. Н. Гришин // Химия твёрдого топлива. – 1979. – № 3. – С. 124–129.

197. Жуков, Н. А. Исследование процесса получения гуминовых препаратов из бурых углей Канско-Ачинского бассейна / Н. А. Жуков, Е. Т. Афонина, Э. П. Старке // Химия твёрдого топлива. – 1971. – № 5. – С. 63–64.

198. Рукин, Э. И. Двухстадийное окисление каменных углей для получения поликарбоновых кислот / Э. И. Рукин, Т. Е. Введенская // Химия твёрдого топлива. – 1967. – № 2. – С. 50–57.

199. Караваев, Н. М. Гуминовые кислоты / Н. М. Караваев // Краткая химическая энциклопедия. – М.: Совет. энцикл., 1961. – Т. 1. – С. 1014–1015.
200. Вески, Р. Э. О термине «Гуминовые кислоты» / Р. Э. Вески, А. С. Фомина // Химия твёрдого топлива. – 1978. – № 3. – С. 74–79.
201. Кухаренко, Т. А. Об определении понятия и классификации гуминовых кислот / Т. А. Кухаренко // Химия твёрдого топлива. – 1979. – № 5. – С. 3–11.
202. Кухаренко, Т. А. Гуминовые кислоты ископаемых углей / Т. А. Кухаренко // Химия твердого топлива. – 1968. – № 4. – С. 13–25.
203. Любимова, С. Л. Гуминовые кислоты окисленных каменных углей / С. Л. Любимова, Е. А. Григорьева // Химия и классификация ископаемых углей. – М.: Наука, 1966. – С. 63–68.
204. Кухаренко, Т. А. Структура гуминовых кислот, их биологическая активность и последствие гуминовых удобрений / Т. А. Кухаренко // Химия твердого топлива. – 1976. – № 2. – С. 24–31.
205. Ребачук, И. М. / О молекулярных весах гуминовых кислот / И. М. Ребачук, Л. С. Степаненко, О. Б. Максимов // Химия твёрдого топлива. – 1972. – № 1. – С. 10–17.
206. Логинов, Л. Ф. Потенциометрическое исследование окислительно-восстановительных свойств гуминовых кислот / Л. Ф. Логинов // Химия твёрдого топлива. – 1978. – № 3. – С. 86–90.
207. Габерман, Б. Г. Характеристика гуминовых кислот, основанная на их электропроводности / Б. Г. Габерман, А. С. Литовке // Химия твёрдого топлива. – 1972. – № 5. – С. 34–39.
208. Жоробекова, Ш. Ж. Макролигандные свойства гуминовых кислот / Ш. Ж. Жоробенкова. – Фрунзе: Илим, 1987. – 194 с.
209. Лиштван, И. И. Физико-химическая механика гуминовых веществ / И. И. Лиштван, Н. Н. Круглицкий, В. Ю. Третинник – Минск: Наука и техника, 1976. – 264 с.
210. Назарова, Н. И. / Исследование процесса взаимодействия гуминовых кислот с азотсодержащими основаниями / Н. И. Назарова, Н. К. Апыбакова, В. А. Хармац // Химия твердого топлива. – 1972. – № 5. – С. 14–19.
211. Физико-химическое исследование взаимодействия гуминовых кислот с солями металлов / З. В. Григорьева [и др.] // Химия твёрдого топлива. – 1967. – № 2. – С. 70–76.
212. Назарова, Н. И. Угли Киргизии и состав их гуминовых кислот / Н. И. Назарова, Н. К. Алыбакова. – Фрунзе: Илим, 1976. – 100 с.

213. Александрова, Л. Н. Современные представления о природе гумусовых веществ и их органоминеральных производных / Л. Н. Александрова // Проблемы почвоведения. М.: АН СССР, 1962. – С. 77–100.

214. Орлов, Д. С. Химия почв / Д. С. Орлов. – М.: Изд-во МГУ, 1985. – 376 с.

215. Симонов, И. И. Результаты производственного испытания углетуков и УРВ в колхозах и совхозах Уфимского района / И. И. Симонов // Удобрения и стимуляторы роста из бурых углей и их эффективность: тез. докл. межвуз. науч. конф., 12–15 апреля 1965. – Уфа, 1965. – С. 21–23.

216. Галимов, Г. Ф. Физиологически активные вещества из бурых углей Башкирии (УРВ) и их эффективность / Г. Ф. Галимов // Удобрения и стимуляторы роста из бурых углей и их эффективность: тез. докл. межвуз. науч. конф., 12–15 апреля 1965. – Уфа, 1965. – С. 31–33.

217. Христева, Л. А. Стимулирующее влияние гуминовой кислоты на рост высших растений и природа этого явления / Л. А. Христева // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1957. – С. 75–93.

218. Христева, Л. А. Физиологическая функция гуминовой кислоты в процессах обмена веществ высших растений / Л. А. Христева // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1957. – С. 95–108.

219. Христева, Л. А. Применение гумата натрия в качестве стимулятора роста / Л. А. Христева // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Т. IV. – Днепропетровск, 1973. – С. 308–310.

220. Кара, Ю. Эффективность удобрений, содержащих физиологически активные вещества и микроэлементы / Ю. Кара, Н. Лукьяненко, Л. Вульф // Теоретические основы действия физиологически активных веществ и эффективность удобрений их содержащих. – Днепропетровск, 1970. – С. 136–139.

221. Мельник, И. А. Универсальный стимулятор / И. А. Мельник // Зерновое хозяйство. – 1986. – № 5. – С. 24.

222. Мельник, И. А. Гумат натрия как стимулятор роста / И. А. Мельник, В. Б. Ковалев, В. А. Костюк // Химизация сельского хозяйства. – 1989. – № 5. – С. 73–75.

223. Эффективность нитроаммофоски с добавкой гумата натрия / М. М. Овчаренко [и др.] // Химизация сельского хозяйства. – 1992. – № 3. – С. 36–38.

224. Кураков, С. А. Стимулятор роста – резерв урожайности / С. А. Кураков, С. А. Курганов, Г. С. Соцкий // Химизация сельского хозяйства. – 1991. – № 12. – С. 79–80.

225. Гришина, Л. А. О симпозиуме «Органическое вещество и плодородие почв» / Л. А. Гришина, Я. М. Аммосова // Вестник Московского университета. Сер.: Биология, почвоведение. – 1970. – № 5. – С. 103–106.

226. Христева, Л. А. О природе действия физиологически активных форм гуминовых кислот и других стимуляторов роста растений / Л. А. Христева // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Ч. III. – Киев: Урожай, 1968. – С. 13–27.

227. Христева, Л. А. Еще к природе физиологической активности гуминовых кислот / Л. А. Христева, А. Н. Старостин, В. П. Улитина // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Ч. III. – Киев: Урожай, 1968. – С. 136–142.

228. Пивоваров, Л. Р. О природе физиологической активности гуминовых кислот в связи с их строением / Л. Р. Пивоваров // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Ч. II. – Киев: Госсельхозиздат УССР, 1962. – С. 101–121.

229. Мирошниченко, Л. А. Микробиологические основы применения углегуминовых удобрений / Л. А. Мирошниченко // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Ч. II. – Киев: Госсельхозиздат УССР, 1962. – С. 215–231.

230. Хатинова, Х. М. Влияние гумофоса на развитие микроорганизмов в почве / Х. М. Хатинова // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Ч. II. – Киев: Госсельхозиздат УССР, 1962. – С. 233–237.

231. Кузьмич, М. А. Критика и библиография. Влияние гуминовых веществ на почву и растения / М. А. Кузьмич // Агрохимия. – 1990. – № 8. – С. 146–149.

232. Драгунова, А. Ф. Влияние растворимых солей гуминовых кислот на фосфаты и образование нерастворимых гуматов / А. Ф. Драгунова // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Ч. III. – Киев: Урожай, 1968. – С. 201–205.

233. Христева, Л. А. Действие физиологически активных гуминовых кислот на растения при неблагоприятных внешних усло-

виях / Л. А. Христева // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Ч. IV. – Днепропетровск, 1973. – С. 5–23.

234. Основные свойства вермикулита [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://graal.com.ua/osnovnye-svoystva-vermikulita.html>. – Дата доступа: 05.02.2019.

235. Сорбционные свойства и происхождение вермикулита [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://polyera.ru/glinistye-mineraly/2178-sorbcionnye-svoystva-i-proishozhdenie-vermikulita.html>. – Дата доступа: 05.02.2019.

236. Активный стимулятор роста растений – агровермикулит [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://khabarovsk.blizko.ru/firms/12702355/products/16717504-aktivny\\_stimulyator\\_rosta\\_rasteni\\_agrovermikulit](http://khabarovsk.blizko.ru/firms/12702355/products/16717504-aktivny_stimulyator_rosta_rasteni_agrovermikulit). – Дата доступа: 05.02.2019.

237. Иванова, Л. А. Эколого-биологическое обоснование использования ковдорского вермикулита в гидропонном растениеводстве в условиях Крайнего Севера: автореф. дис. ... д-ра биол. наук / Л. А. Иванова. – Петрозаводск, 2012. – 39 с.

238. Слуковская, М. В. Применение вермикулита, серпентинита и карбонатита при рекультивации техногенных месторождений / М. В. Слуковская, Т. Т. Горбачёва, Л. А. Иванова // Геология и стратегические полезные ископаемые Кольского региона. – Апатиты: Изд-во К&М, 2012. – С. 363–366.

239. Бойко, Л. А. Вермикулит в гидропонике. / Л. А. Бойко, В. В. Левицкий. – Л.: Наука, 1976. – 95 с.

240. Иванов, Л. А. Физико-химическая трансформация минерала вермикулита в субстрат для выращивания растений / Л. А. Иванов, В. В. Котельников, А. Е. Быков // Вестник МГТУ. – 2006. – Т. 9. – С. 885–891.

241. Глауконит // Большая советская энциклопедия: в 30 т. / гл. ред. А. М. Прохоров. – 3-е изд. – М.: Советская энциклопедия, 1971. – Т. 6. – С. 587.

242. Глауконит [Электронный ресурс] / Интернет-портал Википедия. – Режим доступа <https://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=Глауконит&oldid=101905757>. – Дата доступа: 30.02.2019.

243. Глауконит – будущее сельского хозяйства [Электронный ресурс] / Интернет-портал Уральские общественные ведомости. – Вып. 187 – Екатеринбург, 16.10.2003. – Режим доступа <http://www.uralved.ru/forum/915.html>. – Дата доступа: 15.02.2020.

244. Ерёмин, Н. И. Неметаллические полезные ископаемые / Н. И. Ерёмин. – 2-е изд. – М.: Изд-во МГУ, 2004. – 389 с.

245. Чумаченко, И. Н. Нетрадиционное агрохимическое сырьё. Источники макро- и микроудобрений / И. Н. Чумаченко, Б. А. Сущеница, М. А. Кузьмич // Химизация сельского хозяйства. – 1991. – № 1. – С. 79–80.
246. Глауконит Бондарского месторождения Тамбовской области – перспективный полуфункциональный сорбент / Л. Е. Циганкова [и др.] // Вестник ТГУ. – 2012. – Т. 17, вып. 2. – С. 34–37.
247. Оценка эффективности глауконита как компонента почвенных смесей при выращивании саженцев абрикоса в контейнерах / Н. В. Глаз [и др.] // Вестник КрасГАУ. – 2016. – № 4. – С. 12–16.
248. Роль элементов в жизни растений // Наука. Новости науки и техники [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://enc.sci-lib.com/>. – Дата доступа: 08.08.2014.
249. Васяев, Г. Роль магния и кальция в питании растений [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.floraprice.ru/>. – Дата доступа: 13.08.2014.
250. Гаврилюк, А. Н. Получение простых и комплексных магнийсодержащих удобрений с использованием отечественной сырьевой базы: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / А. Н. Гаврилюк; Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2015. – 28 с.
251. Позин, М. Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот) / М. Е. Позин. – Л.: Химия, 1974. – Ч. II. – 804 с.
252. Технологическое оснащение производства желтого фосфора.: учебник Жантасов К. Т. [и др.]. – Алматы: Изд-во «Эверо», 2014. – 444 с.
253. Вольфович, С. И. Проблема применения нерастворимых в воде фосфатов / С. И. Вольфович // Химия в сельском хозяйстве. – 1976. – № 12. – С. 23–25.
254. Набиев, М. Н. Азотнокислотная переработка фосфатов / М. Н. Набиев. – Ташкент: ФАН, 1976. – 820 с.
255. Беглов, Б. М. Активация природного фосфатного сырья / Б. М. Беглов, Ш. С. Намазов, Х. Ч. Мирзакулов. – Ташкент; Ургенч, 1999. – 112 с.
256. Классен, П. В. Использование бедного фосфатного сырья для получения фосфорных удобрений / П. В. Классен, Т. Н. Завертяева, Е. А. Адамов // Химическая промышленность сегодня. – 2003. – № 12. – С. 4–8.
257. Гафаров, М. Н. Получение активированного фосфорита с применением экстракционной фосфорной кислоты из ковдорс-



кого апатитового концентрата / М. Н. Гафаров, Р. В. Павлинов, Л. М. Позин // Химия и технология производства фосфорсодержащих продуктов. – Л., 1983. – С. 32–36.

258. Панкова, Л. М. Эффективность использования химически активированной фосфоритной муки Лагапского месторождения / Л. М. Панкова // Месторождения агрохимического сырья на юге Дальнего Востока. – Владивосток, 1989. – С. 96–101.

259. Суетинов, А. А. Новые разработки в технологии аммофосфата / А. А. Суетинов, А. А. Новиков, Ф. В. Янишевский // Обзорная информация. НИИТЭХИМ. Сер.: Минеральные удобрения и серная кислота. – М.: НИИТЭХИМ, 1990. – 51 с.

260. Динку, И. Повышение эффективности фосфоритной муки путем ее обработки небольшими количествами кислот: автореф. дис. ... канд. с.-х. наук / И. Динку. – М., 1958. – 17 с.

261. Ершов, В. А. Технология фосфора / В. А. Ершов, В. Н. Белов. – Л.: Химия, 1979. – 336 с.

262. Постников, Н. Н. Термическая фосфорная кислота / Н. Н. Постников – М.: Химия, 1970. – 303 с.

263. Жданов, Ю. Ф. Химия и технология полифосфатов. / Ю. Ф. Жданов. – М.: Химия, 1979. – 240 с.

264. Вольфкович, С. И. Гидротермическая переработка фосфатов на удобрения и кормовые средства / С. И. Вольфкович, В. В. Илларионов, А. А. Ионасс. – М.; Л.: Химия, 1964. – 172 с.

265. Садырова, А. Т. Основные принципы создания безотходных/малоотходных производств при переработке фосфоритов Каратау / А. Т. Садырова, А. С. Калауова // Химический журнал Казахстана. – 2012. – № 4. – С. 174–190.

266. Аввакумов, Е. Г. Механические методы активации химических процессов / Е. Г. Аввакумов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 305 с.

267. Болдырев, В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В. В. Болдырев // Известия АН РФ. Сер. хим. – 1990. – № 10. – С. 2228–2245.

268. Болдырев, В. В. Развитие исследований в области механохимии неорганических веществ в РФ / В. В. Болдырев // Механохимический синтез в неорганической химии. – Новосибирск: Наука, 1991. – С. 5–32.

269. Чайкина, М. В. Физико-химические основы механической активации сложных фосфатсодержащих систем и их прикладные

аспекты: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М. Ф. Чайкина. – Новосибирск, 1996. – 37 с.

270. Болдырев, В. В. Механохимическая технология получения фосфорных удобрений / В. В. Болдырев, Н. З. Ляхов, М. В. Чайкина // Химия в интересах устойчивого развития. – 1996. – Т. 4, № 2. – С. 97–99.

271. Чайкина, М. В. Механохимические методы переработки фосфатных руд с целью получения удобрений / М. В. Чайкина // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1986. – № 1, вып. 3. – С. 90–106.

272. Temuujin, J. Characterisation of mechanically activated Aldarkhaan (Mongolia) phosphorite / J. Temuujin, A. Mijidsuren, T. Erdentuяа // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – Вып. 7. – С. 725–735.

273. Чайкина, М. В. Механохимия природных и синтетических апатитов / М. В. Чайкина. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2002. – 223 с.

274. Кисловский, Л. Д. Об изоморфизме фторгидроокиси в апатите / Л. Д. Кисловский, Р. Г. Кнубовец // Минеральные вещества: материалы Всесоюз. конф. – Тамбов, 1985. – Вып. 5. – С. 609–614.

275. Хайнике, Г. Трибохимическое переведение апатитов в растворимую форму / Г. Хайнике, Р. Паудерт, Х. Харенц // Журн. приклад. химии. – 1977. – Т. 50, № 5. – С. 969–974.

276. Болдырев, В. В. Кинетическая модель механохимических процессов в неорганических системах / В. В. Болдырев // Доклады АН СССР. – Л.: Изд-во ДАН СССР, 1972. – Т. 13, № 19. – С. 1411–1417.

277. Lyakhov, N. Z. Kinetics of dissolution of mechanically activated apatite / N. Z. Lyakhov, M. V. Chaikina // Сибирский химический журнал. – 1991. – Вып. 5. – С. 84–89.

278. Беляев, С. М. Исследование излучения при разрушении кристаллов / С. М. Беляев, Ю. П. Мартышев, Ю. Е. Юшин. – М.: Изд-во АН СССР, 1976. – С. 245–248.

279. Болдырев, В. В. Механохимия неорганических веществ / В. В. Болдырев, Е. Г. Аввакумов // Успехи химии. – Л., 1971. – Т. 40, вып. 10. – С. 1835–1855.

280. Винник, М. М. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М. М. Винник. – М.: Химия, 1975. – 218 с.

281. Методы анализа при контроле производства фосфора и фосфорной кислоты. – Л.: Химия, 1968. – С. 126.

282. Антипов, С. В. Механохимическая активация в процессе получения кормового обесфторенного фосфата / С. В. Антипов, М. Т. Соколов // ЖПХ. – 2007. – Т. 80, вып. 1. – С. 20–24.

283. Аввакумов, Е. Г. Механические методы активирования химических процессов / Е. Г. Аввакумов. – Новосибирск: Наука, 1979. – 254 с.

284. Чайкина, М. В. О процессе механической активации апатита / М. В. Чайкина, М. И. Таранцева, А. С. Колосов // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1983. – № 12, вып. 5. – С. 99–104.

285. Молчанов, В. И. Технические средства активации минеральных веществ при измельчении / В. И. Молчанов, О. Г. Селезнева // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 1979. – № 6. – С. 60–75.

286. Жирнов, Е. Н. Современные измельчающие аппараты, основанные на принципе планетарного движения, и их классификация / Е. Н. Жирнов // Физико-химические исследования механически активированных минеральных веществ. – Новосибирск: Наука, 1975. – С. 4–12.

287. Жирнов, Е. Н. Экспериментальная установка для исследования кинетических и технологических параметров и процесса разрушения твердых частиц в планетарных центробежных мельницах / Е. Н. Жирнов // Физико-химические исследования механически активированных минеральных веществ. – Новосибирск: Наука, 1975. – С. 13–16.

288. Способ получения фосфорных удобрений: а. с. 712407 СССР / А. С. Колосов, В. В. Болдырев, М. В. Чайкина, Р. Паудерт, Х. Харенц, Г. Хайнике. – Опубл. 30.01.1980.

289. Способ получения фосфорного удобрения: а. с. 827462 СССР / В. В. Болдырев, М. В. Чайкина, А. А. Федоров, А. С. Колосов. – Опубл. 07.05.1981.

290. Способ получения фосфорного удобрения: а. с. 1089078 СССР / Т. В. Любченко, А. П. Шабелыгаков, Н. М. Евсюкова. – Опубл. 1984.

291. Вовкотруб, Н. Ф. Безотходная технология переработки низкосортных природных фосфатов в минеральные удобрения / Н. Ф. Вовкотруб, Н. М. Городний, С. В. Пахочившин // Химическая технология. – 1988. – № 2. – С. 26–29.

292. Sigrist, K. Durch mechanisch aktivierten Apatit Löslichkeit / K. Sigrist, R. Pothig, R. Paudert // Z. phys. Chem. (DDR). – 1980. – Bd. 261, № 5. – S. 847–856.
293. Tiessen, P. A. Das neue Prinzip der Zersetzung der Rohstoffe bis zur Phosphatdünger produzieren / P. A. Tiessen, G. Heinicke, T. Tribofos // Spectrum. – 1981. – № 4. – S. 8–11.
294. Янишевский, Ф. В. Разработка универсального показателя эффективности фосфоритов / Ф. В. Янишевский, А. И. Ангелов, В. Г. Дубинин // Агрохимия. – 1989. – № 7. – С. 8–17.
295. Житов, В. В. Эффективность применения местных фосфатов в Иркутской области / В. В. Житов, В. П. Жигалов, А. А. Казаков // Химия в сельском хозяйстве. – 1986. – № 4. – С. 21–23.
296. Мутинский, Я. Агрохимические испытания гранулированных фосфоритов / Я. Мутинский, П. Кропачек // Агрохимия. – 1991. – № 6. – С. 15–20.
297. Рубинчик, Г. Ф. Получение активных реагентов на основе бурого угля и гидролизного лигнина и взаимодействие их с фосфатами кальция / Г. Ф. Рубинчик, А. Т. Гаджиев, А. Р. Адылходжаева // Журнал прикладной химии. – 1985 – Т. 58. – № 4. – С. 724–729.
298. Колосов, А. С. Реакционная способность механически активированных природных фосфатов / А. С. Колосов, В. В. Болдырев, М. В. Чайкина // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1979. – № 14, вып. 6. – С. 148–155.
299. Чайкина, М. В. Механохимия природных и синтетических апатитов / М. В. Чайкина. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. – 223 с.
300. Крутиков, В. Ф. Механическая активация фосфоритов / В. Ф. Крутиков, В. В. Власов // Обогащение руд. – 1996. – № 4. – С. 30–34.
301. Хайнике, Г. Трибохимическое переведение апатитов в растворимую форму / Г. Хайнике, Р. Паудерт, Х. Харенц // Журнал прикладной химии. – 1977. – № 5. – С. 969–974.
302. Pliothig, R. Untersuchungen zur Mechanochemie der Apatite / R. Pliothig, L. Dunkel, R. Paudert // Kristal und Technik. – 1978. – Bd. 13, N. 7. – S. 879–885.
303. Амгалан, Ж. Механохимическая технология фосфорных удобрений / Ж. Амгалан, Д. Доржнамжаа, А. Билэгбаатар. – Улан-Батор, 1999. – 176 с.

304. Чайкина, М. В. Механохимическая технология получения фосфорных удобрений бескислотным способом, ее возможности и перспективы / В. М. Чайкина // Химическая технология. – 2000. – № 3. – С. 5–12.

305. Чайкина, М. В. Перспективы механохимической технологии получения фосфорных удобрений / М. В. Чайкина // Наука – производству. – 2002. – № 2. – С. 29–33.

306. Куанышева, Г. С. Механохимическое воздействие на состав казахстанских фосфоритов в присутствии гидросульфатов и дигидрофосфатов / Г. С. Куанышева, Н. С. Далабаева, Б. Д. Балгышева // Известия НАН РК. Сер. химическая. – 2005. – № 5. – С. 74–80.

307. Балгышева, Б. Д. Закономерности физико-химических превращений фосфоритов Каратау и Чилисая в процессе механохимического стимулирования и получение соединений с удобрительными и сорбционными свойствами: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / Б. Д. Балгышева. – Алматы, 2010. – 42 с.

308. Сейтназаров, А. Р. Химическая и механохимическая активация фосфоритов Центральных Кызылкумов: автореф. дис. ... канд. техн. наук / А. Р. Сейтназаров. – Ташкент, 2005. – 23 с.

309. Подвысоцкая, Е. Э. Механохимическая активация в процессе получения NPK удобрений на основе фосфоритов Каратау / Е. Э. Подвысоцкая, Е. Г. Млечко // Новые материалы и технологии их обработки. – Минск, 2009. – С. 238.

310. Социна, Е. В. Переработка фосфоритов Сирии методом механохимической активации / Е. В. Социна, С. Н. Макалович // Новые материалы и технологии их обработки. – Минск, 2009. – С. 241.

311. Kordik, E. Способ активирования фосфорита: а. с. 206587 Чехословакия / E. Kordik, J. Bartos, P. Hegner. – Оpubл. 1984.

312. Способ получения комплексного удобрения: а. с. 971833 СССР / М. Е. Позин, Б. Д. Гуллер, М. В. Жданова. – Оpubл. 07.11.1982.

313. Способ измельчения фосфорсодержащих материалов: а. с. 1406127 СССР / В. А. Кузнецов, А. А. Бацуев. – Оpubл. 1988.

314. Кочетков, С. П. Способ получения фосфорных удобрений: а. с. 981304 СССР / С. П. Кочетков, Г. В. Пермитина, М. Г. Клевцов. – Оpubл. 1982.

315. Бондаренко, М. В. Способ получения гранулированной фосфоритной муки: а. с. 183399 РФ / М. В. Бондаренко, В. М. Лембриков. – Оpubл. 1993.

316. Пермитина, Г. В. О растворимости механически активированных природных фосфатов / Г. В. Пермитина, С. П. Кочетков, З. А. Зорихина // Химия в сельском хозяйстве. – 1981. – № 3. – С. 30.

317. Пермитина, Г. В. Бескислотная технология получения удобрений на основе метода мокрой механохимической активации природных фосфатов: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Г. В. Пермитина. – М., 2007. – 23 с.

318. Сейтназаров, А. Р. Химическая и механохимическая активация фосфоритов Центральных Кызылкумов: автореф. дис. ... канд. техн. наук / А. Р. Сейтназаров. – Ташкент, 2005. – 23 с.

319. Нисанбаева, Г. М. Кинетика процесса растворения органо-минеральных удобрений на основе фосфоритов Каратау и отходов птицеводства Казахстана / Г. М. Нисанбаева, Ш. Н. Кубекова, Ж. А. Алыбаев // Наука и современность: сб. материалов I Междунар. науч.-практ. конф. – 2010. – Ч. 3. – С. 61–64.

320. Балгышева, Б. Д. Влияние механохимической активации на состав и свойства фосфатных руд и получение удобрений на их основе // Доклады НАН РК. – № 5. – 2006. – С. 69–71.

321. Нисанбаева, Г. М. Безотходная технология получения новых органо-минеральных удобрений на основе фосфатного сырья Казахстана и отходов птицеводства / Г. М. Нисанбаева, Г. У. Жакитова, Ж. А. Алыбаев // Наука, образование, производство в решении экологических проблем: труды VII Междунар. науч.-техн. конф. – Уфа, 2010. – Т. 2. – С. 128–132.

322. Турдиалиев, У. М. Фосфорнокалийные и азотно-фосфорно-калийные удобрения на основе механо-химической активации фосфоритовой муки в присутствии калийных и азотных солей [Электронный ресурс] // *Kimyo va kimyo texnologiyasi* = Химия и химическая технология. – 2011. – № 1. – Режим доступа: <http://tkti.uz/journal/index.files/Page10717.htm>. – Дата доступа: 21.04.2018.

323. Молчанов, В. И. Активация минералов при измельчении / В. И. Молчанов, О. Г. Селезнева, Е. Ж. Жирнов. – М.: Недра, 1988. – 208 с.

324. Сидорина, Л. В. Агрохимическая эффективность суперфоса, полученного на основе кингисеппской фосфоритовой муки, в зоне дерново-подзолистых и черноземных почв / Л. В. Сидорина,



А. И. Останин, Г. В. Подколзина // Труды НИИ по удобрениям и инсектофунгицидам. – 1983. – № 242. – С. 50–59.

325. Алтеев, Т. Создание безотходной технологии переработки природного и вторичного сырья бассейна Каратау на целевые продукты: автореф. дис. д-ра техн. наук / Т. Алтеев. – Шымкент, 2010. – 31 с.

326. Гафаров, М. Н. Получение активированного фосфорита с применением экстракционной фосфорной кислоты из ковдорского апатитового концентрата / М. Н. Гафаров, Р. В. Павлинов, Л. М. Позин // Химия и технология производства фосфорсодержащих продуктов. – Л., 1983. – С. 32–36.

327. Треущенко, Н. Н. Получение суперфоса из кингисеппского фосфорита методом флотационно-химического обогащения / Н. Н. Треущенко, М. Е. Позин, Н. К. Шувалова. // Химическая промышленность. – 1986. – № 1. – С. 25–28.

328. Янишевский, П. Ф. Агрохимические свойства частично разложенных фосфоритов из разного сырья / П. Ф. Янишевский, А. И. Останин, Л. В. Романова // Агрохимия. – 1994. – № 3. – С. 13–18.

329. Исследование процесса получения азотно-фосфорных удобрений с использованием предварительно активированной верхнекамской фосфоритной муки / А. С. Малявин // Химическая технология. – 2008. – Т. 9, № 4. – С. 153–157.

330. Азотнофосфорные удобрения, получаемые введением в плавы аммиачной селитры фосфоритовой муки Чилисайского месторождения / Б. Д. Маденов [и др.] // Химическая промышленность. – 2012. – Т. 89, № 7. – С. 327–332.

331. Можейко, Ф. Ф. Комплексные гранулированные удобрения на основе активированной фосфоритной муки / Ф. Ф. Можейко, Т. Н. Поткина, И. И. Гончарик // Химическая промышленность. – 2012. – Т. 89, № 7. – С. 327–332.

332. Можейко, Ф. Ф. Комплексные удобрения на основе активированной фосфоритной муки / Ф. Ф. Можейко, Т. Н. Поткина, И. И. Гончарик // Химическая промышленность. – 2007. – Т. 84, № 5. – С. 225–232.

333. Способ получения калийно-фосфорного удобрения: пат. 19169 Казахстан, С05В / Г. С. Куанышева, Б. Д. Балгышева, Н. С. Далабаева; заявл. 13.07.2006; опубл. 14.03.2008.

334. Способ получения комплексного удобрения: а. с. 971833. МКИ С05В 17/00. / М. Е. Позин, Б. Д. Гуллер, М. В. Жданова [и др.]. – Оpubл. 1982.

335. Ирецкая, С. Н. Получение медленнодействующих удобрений из карбонатсодержащих фосфоритов и полупродуктов азотнокислотной переработки фосфатного сырья / С. Н. Ирецкая, Е. Б. Ярош, Б. А. Дмитриевский // ЖПХ. – 1993. – Т. 66, № 9. – С. 1921–1926.

336. Способ получения фосфорных удобрений: а. с. 697486 СССР, С05В11/00 / С. П. Кочетков, Н. Н. Малахова, С. В. Хрящев, В. Н. Филин, З. А. Зорихина, В. А. Зарубина. – Опубл. 15.11.1979.

337. Использование бедных фосфоритов в технологии НРК удобрений / А. А. Бродский [и др.] // Химическая промышленность. – 1999. – № 11. – С. 716–719.

338. Pathak, D. N. Conversion of unavailable phosphatic minerals to available form by urea nitrate / D. N. Pathak // Fertil. Technol. – 1978. – Vol. 15, no. 2. – P. 154–156.

339. Кочетков, С. П. Способ получения фосфорных удобрений: пат. 3237031 РФ № 981304, С05В17/00 / С. П. Кочетков, Г. В. Пермитина, В. М. Лембриков; заявл. 15.01.1982; опубл. 15.12.1982.

340. Махмудов, А. Исследование химического обогащения Кызылкумских фосфоритов месторождения Кульджунтау / А. Махмудов, И. К. Иргашев, Р. Н. Кутфитдинов // Докл. АН УзССР. – 1977. – № 3. – С. 40–41.

341. Жантасов, М. К. Разработка процессов и технологических установок для термической обработки фосфоритов: автореф. дис. ... канд. техн. наук / М. К. Жантасов. – Шымкент, 2006. – 28 с.

342. Переработка фосфоритов Каратау / М. Е. Позин [и др.]. – Л.: Химия, 1975. – 272 с.

343. Исламов, М. Ш. Шахтно-щелевые печи. – Л.: Химия, 1978. – 336 с.

344. Фосфатное сырье и его термическая подготовка для электровозгонки желтого фосфора: монография / под ред. И. Г. Альпирович. – Л.: ЛенНИИГипрохим, 1982. – 147 с.

345. Турсбекова, Г. Ж. Исследование процесса обжига фосфорсодержащего сырья / Г. Ж. Турсбекова // Вестник КРСУ. – 2012. – Т. 12, № 6. – С. 133–137.

346. Жантасов, К. Т. Разработка и внедрение малоотходной и энергосберегающей технологии в производстве фосфора: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / К. Т. Жантасов. – Шымкент, 1998. – 45 с.

347. Mc. Connell, D. A. Structural investigations of the apatite group / D. A. Mc. Connell // Amer. Mineral. – 1983. – № 1. – P. 1–19.

348. Саматова, Л. А. Разработка рациональной технологии комплексного использования техногенного и морского фосфатного сырья с применением термохимической активации: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Л. А. Саматова. – Владивосток, 1998. – 20 с.

349. Серазетдинов, Д. З. Комплексная переработка фосфоритов и физико-химические исследования неорганических материалов / Д. З. Серазетдинов. – Алма-Ата: Ғылым, 1991. – 189 с.

350. Казов, М. Н. Термохимическая подготовка сырья электротермического производства фосфора / М. Н. Казаков, Р. А. Казакова, Т. М. Алыжанов. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1989. – 216 с.

351. Бектуров, А. Б. Физико-химические основы получения полифосфатных удобрений / А. Б. Бектуров, Д. З. Серазетдинов, В. А. Урих. – Алма-Ата: Наука, 1979. – 248 с.

352. Джусипбеков, У. Ж. Физико-химические и технологические основы получения термических фосфатов / У. Ж. Джусипбеков, Д. С. Бержанов, А. М. Казакова. – Алматы: Ғылым, 1996. – 151 с.

353. Трушников, В. Е. Экспериментальные исследования технологических свойств термических фосфатов из отходов мелочи фосфоритов и хвостов обогащения в условиях опытного производства / В. Е. Трушников // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2009. – № 12. – С. 91–101.

354. Соколовский, А. А. Технология минеральных удобрений и кислот / А. А. Соколовский, Е. В. Яшке. – М.: Химия, 1979. – 178 с.

355. Яхонтова, Е. Л. Кислотные методы переработки фосфатного сырья / Е. Л. Яхонтова, И. А. Петропаловский, В. Ф. Кармышов. – М.: Химия, 1988. – 288 с.

356. Копылев, Б. А. Технология экстракционной фосфорной кислоты / Б. А. Копылев. – Л.: Химия, 1981. – 224 с.

357. Технологическое оснащение производства желтого фосфора / под ред. К. Т. Жантасова. – Шымкент, 2013. – 437 с.

358. Влияние обжига на физико-химические свойства основных рудообразующих минералов фосфоритов / Ф. Ф. Можейко [и др.] // Весці Нац. акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2012. – № 1. – С. 107–112.

359. Шумаков, Н. С. Термическая обработка и окускование фосфатного сырья / Н. С. Шумаков, М. П. Талхаев, О. С. Ковалев. – М.: Химия, 1987. – 92 с.

360. Абдурахманов, Э. А. Технология обогащения нерудных полезных ископаемых / Э. А. Абдурахманов, Н. А. Донияров. – Навои, 2008. – 144 с.

361. Кучерский Н. И. Комбинированная технология обогащения зернистых фосфоритов / Н. И. Кучерский, Е. А. Толстов, О. А. Михин // Горная промышленность. – 2001. – № 4. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.mining-media.ru/ru/article/obogach/1863-kombinirovannaya-tekhnologiya-obogashcheniya-zernistyykh-fosforitov>. – Дата доступа: 18.05.2019.

362. Низкотемпературная термообработка кускового фосфорита в промышленных шахтноцелевых печах / М. Ш. Исламов [и др.] // Фосфорная промышленность. – 1975. – № 3. – С. 63–67.

363. Циммерманис, Ф. Х. Изменение свойств фосфатного сырья в процессе его термообработки / Ф. Х. Циммерманис, В. Ф. Тумашев, Л. И. Глуховский // Химическая промышленность. – 1979. – № 4. – С. 25–26.

364. Большакова, А. П. Основные направления научно-исследовательских работ в области совершенствования технологии фосфора / А. П. Большакова, В. А. Ершов // Фосфорная промышленность. – 1970. – № 4. – С. 3–6.

365. Ершов, В. А. Проблемы комплексной переработки фосфоритов Каратау / В. А. Ершов // Фосфорная промышленность. – 1972. – № 3. – С. 16–19.

366. Способ декарбонизации фосфоритов: а. с. 701935 СССР / Е. Х. Розенберг, В. И. Баймуратов, Л. Б. Битней, А. Я. Донцов, Н. А. Мирошников, Г. В. Воронин, К. Т. Жантасов, В. А. Сероштан, В. П. Пучков, А. В. Самохин. – Опубл. 05.12.1979.

367. Способ окускования фосфатного сырья: а. с. 1208021 СССР / А. Я. Донцов, Н. А. Мирошников, К. Т. Жантасов, Б. Н. Каймекин, И. А. Хохлов, В. В. Дубовиков, С. Н. Кривуля, А. А. Байсеитов, И. Р. Шебло, А. И. Ловецкая, А. В. Самохин. – Опубл. 30.01.1986.

368. Способ окускования фосфатного сырья: а. с. 1715709 СССР / И. А. Хохлов, В. В. Дубовиков, А. Я. Донцов, Б. Н. Каймекин, Э. У. Жумартбаев, К. Т. Жантасов. – Опубл. 28.02.1992.

369. Способ окускования фосфатного сырья: а. с. 1787934 СССР / К. Т. Жантасов, Н. А. Мирошников, В. А. Ершов, Э. У. Жумартбаев, М. К. Сулейменов, В. В. Дубовиков, Л. А. Ис-

маилов, И. А. Хохлов, А. Я. Донцов, Б. Н. Каймекин, Г. Ф. Зверев, А. В. Самохин. – Оpubл. 15.01.1993.

370. Панкова, Л. М. Эффективность использования химически активированной фосфоритной муки Лагапского месторождения / Л. М. Панкова // Месторождения агрохимического сырья на юге Дальнего Востока. – Владивосток, 1989. – С. 96–101.

371. Межгосударственный стандарт. Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот: ГОСТ 9517–94. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1996. – 9 с.

372. Межгосударственный стандарт. Натрий дифосфат десятиводный. Технические условия: ГОСТ 342–77. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002. – 7 с.

373. Панова, К. И. Технологические особенности вовлечения гумусосодержащих веществ в переработку фосфатного сырья: автореф. дис. ... канд. техн. наук. / К. И. Панова. – СПб, 2013. – 21 с.

374. Жуманова, М. О. Механохимическая активация фосфоритов Центральных Кызылкумов в присутствии окисленного бурого угля / М. О. Жуманова, Ш. С. Намазов, Б. М. Беглов // Химическая промышленность. – 2010. – № 2 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.chemjournals.net/chemprom/2010/2010\\_02.html](http://www.chemjournals.net/chemprom/2010/2010_02.html). – Дата доступа: 18.05.2019.

375. Технология получения фосфорных органоминеральных удобрений // Байкальский институт природопользования СО РАН. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.bsc.buryatia.ru>. – Дата доступа: 18.05.2019.

376. Способ синтеза фосфат-содержащего удобрения: пат. 2603771 ФРГ. – Оpubл. 1997.

377. Способ получения фосфорного органоминерального удобрения: пат. 2098394 РФ / В. И. Брагина, В. И. Брагин, Ю. С. Кононов, К. К. Делкова. – Оpubл. 1997.

378. Переработка фосфоритной мелочи – отхода фосфорного производства в органо-минеральные удобрения / А. К. Шакирова [и др.] // Сотрудничество для решения проблемы отходов: сб. тр. VI Междунар. конф. – Харьков, 2009. – С. 99–100.

379. Нургалиева, Г. О. Разработка физико-химических основ переработки бурых углей и фосфоритов на гуминовые соединения, удобрения и композиционные материалы: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / Г. О. Нургалиева. – Алматы, 2010. – 34 с.

380. Нургалиева, Г. О. Использование забалансового сырья и техногенных отходов для получения гуматсодержащих органоминеральных удобрений / Г. О. Нургалиева // Химический журнал Казахстана. – 2008. – № 2. – С. 36–42.

381. Арзиев, Ж. Создание технологий по использованию попутно добываемых ресурсов угледобывающей промышленности Кыргызской Республики: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Ж. Арзиев. – Бишкек, 2013. – 42 с.

382. Способ получения фосфорного органоминерального удобрения: пат. 2229460 РФ / Н. В. Бодоев, Е. В. Золтоев, Б. Ц. Батуев. – Оpubл. 2004.

383. Полезные ископаемые [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.x-mineral.ru/poleznye-iskopaemye/40-kamennyy-ugol/141-ugol-eto.html>. – Дата доступа: 17.04.2019.

384. Фосфорное органоминеральное удобрение: инновац. пат. РК № 29132 / К. Т. Жантасов, В. К. Бишимбаев, К. Н. Бажирова [и др.]. – Оpubл. 17.11.2014.

385. Удобрения минеральные. Методы определения содержания калия (с поправкой): ГОСТ 20851.3–93. – Минск: Изд-во стандартов, 1995. – 42 с.

386. Удобрения минеральные. Методы определения содержания фосфатов (с изменениями № 1–5): ГОСТ 20851.2–75 (ИСО 5316-77, ИСО 6598-85, ИСО 7497-84). – М.: Изд-во стандартов, 1997. – 39 с.

387. Андриянов, Е. И. Методы определения структурно-механических характеристик порошкообразных материалов / Е. И. Андриянов. – М.: Химия, 1982. – 256 с.

388. Способ получения комплексного NPK-удобрения: пат. РФ № 2071457, МПК7 С 05 D 1/02 / О. Келье, Т. Обрештад, Х. Греланд. – Оpubл. 1997.

389. Способ получения сложного удобрения: пат. РФ № 2294908, МПК С 05 В 11/06, С 05 D 5/00 / О. Б. Абрамов. – Оpubл. 2007.

390. Классен, П. В. Технология экстракционной фосфорной кислоты из Ковдорского апатитового концентрата / П. В. Классен, Б. И. Шуб, Э. В. Хлебодарова // Труды НИУИФ к 85-летию НИУИФ. – М.: НИУИФ, 2004. – С. 83–88.

391. Козлова, Т. Г. О влиянии ионов магния на процесс сернокислотного разложения апатита / Т. Г. Козлова, Б. А. Копылев // Технология минеральных удобрений (Новые пути получения): сб. тр. – 1973. – Вып. 4. – С. 74–84.



392. Завертяева, Т. И. Исследование технологии фосфорной кислоты и концентрированных фосфорсодержащих удобрений из ковдорского апатита / Т. И. Завертяева // Хим. пром-сть. – 1986. – № 9. – С. 532–535.
393. Дохолова, А. Н. Производство и применение фосфатов аммония / А. Н. Дохолова, В. Ф. Кармышев, Л. В. Сидорина. – М.: Химия, 1986. – 358 с.
394. Официальный сайт компании Argus ([www HYPERLINK](http://www.hyperlink.ru). – Режим доступа: <http://www.argus.ru/>. – Дата доступа: 07.04.2019.
395. JCPDS International Centre for Diffraction. Data 2003.
396. Гришин, П. Н. Агрономические руды и нетрадиционное минеральное сырье / П. Н. Гришин, В. В. Кравченко, И. П. Кравченко. – Саратов: Изд-во ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ», 2011. – 176 с.
397. Бойко, Л. А. Вермикулит в гидропонике / Л. А. Бойко, В. В. Левицкий. – Л.: Наука, 1976. – 95 с.
398. Иванова, Л. А. Вермикулит хороший субстрат для выращивания огурца и томата в Заполярье / Л. А. Иванова, Е. С. Иноземцева // Картофель и овощи. – 2010. – № 7. – С. 19–20.
399. Иванова, Л. А. Физико-химическая трансформация минерала вермикулита в субстрат для выращивания растений / Л. А. Иванова, В. В. Котельников, А. Е. Быкова // Вестник МурГТУ. – 2006. – № 5. – С. 885–889.
400. Ульянова, О. А. Эколого-агрохимическая оценка удобрительных композиций для повышения продуктивности системы «почва – растение»: автореф. дис. ... д-ра биол. наук / О. А. Ульянова. – Улан-Удэ. – 2011. – 32 с.
401. Искритский, Н. А. Экономика и перспективы применения вермикулита / Н. А. Искритский. – Л.: Наука, 1975. – 150 с.
402. Иванова, Л. А. Перспективы гидропонного выращивания растений в условиях Мурманской области / Л. А. Иванова, В. А. Котельников. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2006. – 106 с.
403. Абашеева, Н. Е. Комплексные удобрения из природного и техногенного сырья Забайкалья / Н. Е. Абашеева, М. Г. Меркушева, Л. Л. Убугунов. – Улан-Удэ.: Изд-во БНЦ СО РАН, 2002. – 195 с.
404. Безуглая, Ю. М. Сравнительная оценка эффективности фосфоритной муки различных месторождений / Ю. М. Безуглая, Ю. В. Буланцев, Т. Е. Рябизина // Агрохимия. – 1990. – № 1. – С. 1925.

405. Капранов, В. Н. Использование природных агрохимических средств в качестве источников минерального питания полевых культур: автореф. дис. ... д-ра с.-х. наук / В. Н. Капранов. – М.: М., 2009. – 42 с.

406. Меркушева, М. Г. Агрохимическое минеральное сырье: Р, К, S и микроэлементы / М. Г. Меркушева, Л. Л. Убугунов, Н. М. Кожевникова. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2009. – 592 с.

407. Ульянова, О. А. Эколого-агрохимическая оценка удобрительных композиций для повышения продуктивности системы почва – растение: автореф. дис. ... д-ра биол. наук / О. А. Ульянова. – Улан-Удэ, 2011. – 32 с.

408. Способ получения медленнодействующего удобрения: пат. 2548176 Франция. – Оpubл. 1985.

409. Способ получения капсулированного медленнодействующего минерального удобрения: пат. 2038347 РФ / Ш. Н. Гимадеев. – Оpubл. 27.06.1995.

410. Способ получения капсулированного медленнодействующего минерального удобрения: заключение о выдаче инновац. патента на изобретение от 27.02.2014 по заявке № 2013/1152.1 / К. Т. Жантасов, В. К. Бишимбаев, К. Н. Бажирова [и др.].

411. Дормешкин, О. Б. Ресурсосберегающие технологии комплексных удобрений на основе многокомпонентных водно-солевых систем: дис. ... д-ра. техн. наук: 05.17.01 / О. Б. Дормешкин; Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2007. – 329 л.

412. Двойной суперфосфат. Технология и применение / М. А. Шапкин [и др.]. – Л.: Химия, 1987. – 216 с.

413. Орехов, И. И. О скорости взаимодействия природных фосфатов с кислотами / И. И. Орехов, Т. Л. Власова // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1976. – Т. 19, № 4. – С. 615–617.

414. Нурахметов, Н. Н. О взаимодействии неорганических кислот с амидами / Н. Н. Нурахметов, Б. А. Беремжанов // ЖНХ. – 1978. – Т. 23, № 2. – С. 504–514.

415. Растворимость в системе мочевины – фосфорная кислота – вода / И. М. Каганский [и др.] // ЖПХ. – 1964. – Т. 37, № 5. – С. 1111–1116.

416. Растворимость карбамида, тиокарбамида и ацетамида в растворах гексафторкремниевой кислоты / Б. А. Беремжанов [и др.] // ЖНХ. – 1987. – Т. 32, № 1. – С. 256–259.

417. Тембатов, Б. К. Двойные соединения сульфата магния с

мочевиной / Б. К. Тембатов // Ученые зап. Моск. обл. пед. ин-та. – 1969. – № 236. – С. 22–25.

418. Сафиулин, Н. Ш. О взаимодействии мочевины с сульфатом алюминия в сильноокислой среде / Н. Ш. Сафиулин, М. Н. Мошошина, Ю. Я. Бобыренко // ЖПХ. – 1973. – Т. 46, № 7. – С. 1625–1627.

419. Мельников, Л. Ф. Взаимодействие фосфорно- и азотно-кислого карбамида с фосфатами магния / Л. Ф. Мельников, М. Н. Набиев // Узб. хим. журн. / АН УзССР. – Ташкент, 1976. – Деп. в ВИНТИ 02.04.76, № 996-76.

420. Frazier, A. W. Calcium Ammonium Orthophosphates / A. W. Frazier, J. R. Lehr, J. P. Smith // J. Agricult. Food Chem. – 1964. – Vol. 12, no. 3. – P. 198–201.

421. Свойства и методы идентификации веществ в неорганической технологии / И. М. Жарский [и др.]. – Минск: Фонд фундамент. исслед., 1996. – 372 с.

422. Дормешкин, О. Б. Исследование возможности использования глауконита в производстве минеральных удобрений / О. Б. Дормешкин // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2005. – Вып XIII. – С. 97–102.

423. Способ получения сложно-смешанного удобрения: заявка № а 20060376 Респ. Беларусь, МКИ7 С 05 G, С 05 В / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, А. Н. Гаврилюк, В. Е. Первинкин, А. А. Людков, Н. Н. Сеген, С. Н. Середя, В. Г. Казак, Н. М. Бризницкая, А. С. Малавин. – Оpubл. 30.06.2007.

424. Разработать и освоить в опытно-промышленных условиях технологию получения новых марок комплексных удобрений на Гомельском химическом заводе: отчет о НИР (заключ.) / Белорус. гос. технол. ун-т; рук. темы Н. И. Воробьев. – Минск, 1998. – 35 с. – № ГР 19973189.

425. Способ получения сложно-смешанного удобрения: пат. 10656 Респ. Беларусь, МКИ7 С С05 G 1/00 / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, А. Н. Гаврилюк. – Оpubл. 30.06.08.

426. Способ получения гранулированного сложного удобрения: пат. 11661 Респ. Беларусь, МКИ7 С 05В 1/00 / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, В. Е. Первинкин. – Оpubл. 30.06.2008.

# АВТОРСКИЙ КОЛЛЕКТИВ

**Жантасов Курманбек Тажмаханбетович** – профессор кафедры «Химическая технология неорганических веществ» Южно-Казахстанского государственного университета имени М. Ауэзова, доктор технических наук, профессор;

**Дормешкин Олег Борисович** – проректор по научной работе Белорусского государственного технологического университета, доктор технических наук, профессор;

**Молдабеков Шаяхмет Молдабекович** – директор научного центра «Химическая технология неорганических веществ» Южно-Казахстанского государственного университета имени М. Ауэзова, доктор технических наук, профессор;

**Минаковский Александр Федорович** – заведующий кафедрой «Технология неорганических веществ и общая химическая технология» Белорусского государственного технологического университета, кандидат технических наук, доцент;

**Айбалаева Кыздаркуль Джумабековна** – инженер-химик-технолог крестьянского хозяйства «Жантас», временно исполняющий обязанности руководителя;

**Жантасова Дина Муратхановна** – старший преподаватель кафедры «Экономика» Южно-Казахстанского государственного университета имени М. Ауэзова, магистр экономики;

**Омаров Бекжан Темирханулы** – научный сотрудник офиса коммерциализации технологии Департамента научных проектов и коммерциализации Южно-Казахстанского государственного университета имени М. Ауэзова, магистр техники и технологии.

Научное издание

**Жантасов** Курманбек Тажмаханбетович  
**Дормешкин** Олег Борисович  
**Молдабеков** Шаяхмет Молдабекович и др.

**НОВЫЕ ВИДЫ  
ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ  
КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ  
И ТУКОСМЕСЕЙ.  
ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ  
И АГРОХИМИЧЕСКАЯ  
ЭФФЕКТИВНОСТЬ**

Монография

Редактор *Р. М. Рябая*  
Компьютерная верстка *А. А. Селиванова*  
Дизайн обложки *П. П. Падалец*  
Корректор *Р. М. Рябая*

Подписано в печать 03.11.2020. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.  
Усл. печ. л. 17,8. Уч.-изд. л. 18,4.  
Тираж 200 экз.

Издатель и полиграфическое исполнение:  
УО «Белорусский государственный технологический университет».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,  
распространителя печатных изданий  
№ 1/227 от 20.03.2014.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.