DOI - 10.32743/UniTech.2021.86.5.11732

**АКТИВАЦИЯ КЫЗЫЛКУМСКОЙ ФОСФОРИТНОЙ МУКИ В ПРИСУТСТВИИ
АЗОТ-ФОСФОР-СЕРОСОДЕРЖАЩЕГО УДОБРЕНИЯ – СУПРЕФОСА-NS****Хошимов Ахроржон Ахадович**

базовый докторант,
Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: hoshimov.ahrorjon@mail.ru

Сейтназаров Атаназар Рейнназарович

д-р. техн. наук, гл. науч. сотр.,
Институт общей и неорганической химии АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: atanazar77@mail.ru

Тожиёв Рустамбек Расулович

д-р. техн. наук, декан факультета архитектуры и строительных материалов
Ферганского политехнического института,
Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: Investa@mail.ru

Турдиалиев Умид Мухторалиевич

д-р. техн. наук,
Андижанский машиностроительный институт,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: diana-ye@yandex.com

Номозов Шухратжон Юлдашали-угли

д-р. техн. наук, PhD, ст. науч. сотр.,
Институт общей и неорганической химии АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: shuhratjon.nomozov@mail.ru

**ACTIVATION OF KYZYLKUM PHOSPHORITE FLOUR IN THE PRESENCE
OF NITROGEN-PHOSPHORUSSULPHUR-CONTAINING FERTILIZER – SUPREFOS-NS****Akhrorzhon Khoshimov**

Basic doctoral student, Fergana Polytechnic Institute,
Republic of Uzbekistan, Fergana

Atanazar Seytnazarov

Doctor of Technical Sciences, Chief Researcher,
Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Rustambek Tozhiev

Doctor of Technical Sciences,
Dean of the Faculty of Architecture and Building Materials
of the Fergana Polytechnic Institute,
Republic of Uzbekistan, Fergana

Umid Turdialiev

Doctor of Technical Sciences,
Andijan Machine-Building Institute,
Republic of Uzbekistan, Andijan

Shuhratjon Nomozov*Doctor of technical sciences PhD, senior researcher,
Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Tashkent, Uzbekistan***АННОТАЦИЯ**

Показано, что механическое истирание фосфоритовой муки в смеси с продуктом, состоящим из фосфата и сульфата аммония, а также фосфата кальция позволяет получить эффективные сложносмешанные удобрения с высоким содержанием усвояемой формы фосфора. Получаемые тукосмеси легко поддаются гранулированию методом прессования либо окатывания. Применение супрефосной пульпы, состоящей из раствора фосфата, сульфата аммония и фосфата кальция также активизирует фосфоритную муку, то есть переводит в ней неусвояемой формы P_2O_5 в усвояемые для растений формы.

ABSTRACT

It is shown that mechanical abrasion of phosphorite flour in a mixture with a product consisting of ammonium phosphate and sulfate, as well as calcium phosphate, makes it possible to obtain effective compound fertilizers with a high content of an assimilable form of phosphorus. The resulting fertilizer mixtures can be easily granulated by pressing or pelletizing. The use of suprefos pulp, consisting of a solution of phosphate, ammonium sulfate and calcium phosphate, also activates phosphorite flour, that is, it converts the indigestible form of P_2O_5 into forms assimilable for plants.

Ключевые слова: фосфоритная мука, супрефос-NS, химическая и механохимическая активация, сложносмешанные удобрения.

Keywords: phosphate rock, Suprefos-NS, chemical and mechanochemical activation, compound fertilizers.

Основным фосфатным сырьем Узбекистана является месторождение фосфоритов в Центральных Кызылкумах. Но фосфориты этого месторождения бедные по фосфору, высококарбонатные и труднообогатимые. Из-за чего получить из них высококонцентрированных водорастворимых фосфорных удобрений с приемлемыми технико-экономическими показателями практически невозможно. На фосфоритовую муку бедных фосфатных месторождений, как на потенциальное фосфорсодержащее удобрение, обращают сейчас внимание многие исследователи мира. Поэтому разрабатываются различные методы её активации [1]. Под активацией понимается здесь перевод неусвояемой для растений формы P_2O_5 в фосфоритовой муке в усвояемую. Этот перевод пытаются осуществить механически [2], химически [3], механохимически [4], термически [5], комплекснометрически [6] и микробиологически [7].

Мы же решили провести механохимическую активацию фосфоритовой муки с помощью аммонийных солей, основываясь на опытах Д.Н. Прянишникова, обнаружившего резкое растворяющее влияние солей аммония на фосфорит [8].

Трикальций фосфат является основным компонентом в фосфатном сырье – апатитах и фосфоритах. Поэтому задача сводится к повышению растворимости трикальцийфосфата. Для того чтобы определить степень влияния аммонийных солей на растворимость трикальцийфосфата, мы предприняли исследования, описанные в работах [9, 10]. Изотермическим методом изучили растворимость в системах $Ca_3(PO_4)_2-(NH_4)_2SO_4-H_2O$, $Ca_3(PO_4)_2-(NH_4)_2SO_4-H_2O$, $Ca_3(PO_4)_2-NH_4Cl-H_2O$ при 25 и 50°C. Результаты показали, что растворимость трикальцийфосфата в воде повышается в присутствии аммонийных солей, особенно сильно в присутствии сульфата аммония.

Так, при 25°C при концентрации сульфата аммония 40,45% растворимость $Ca_3(PO_4)_2$ в 17,2 раза превышает растворимость последнего в чистой воде. При концентрации нитрата аммония 32,29% растворимость $Ca_3(PO_4)_2$ возрастает втрое, а при концентрации хлорида аммония 17,36% – в 5,8 раз. Эти данные послужили основой для химической и механохимической активации фосфатного сырья с помощью аммонийных солей.

В воде, кстати, трикальцийфосфат растворяется также с образованием смеси одно- и двухзамещенных фосфатов [11].

Механохимическую активацию, представляющую собой сверхтонкое измельчение фосфатного сырья в присутствии физиологически кислых реагентов, в частности аммонийных солей [12-15]. В них с помощью механохимической активации превратили пылевидную фракцию, рядовую фосфоритовую муку, минерализованную массу и термоконцентрат фосфоритов Центральных Кызылкумов в эффективные азотнофосфорные удобрения. Активацию проводили путем истирания фосфатного сырья в течение 30 мин в присутствии нитрата и сульфата аммония до размера частиц менее 0,16 мм. Результаты показали, что обе аммонийные соли при этом резко повышают содержание усвояемой формы P_2O_5 в фосфатном сырье.

При механохимической активации бедных фосфоритов Центральных Кызылкумов эффективным реагентом также может служить и Супрефос-NS – продукт производства АО «Аммифос-Махам». Его состав (вес. %): $P_2O_{5\text{общ.}}$ – 23,0; $P_2O_{5\text{усв. по лим. к-те}}$ – 18,06; $P_2O_{5\text{усв. по трил. Б}}$ – 15,13; $P_2O_{5\text{водн.}}$ – 5,74; $CaO_{\text{общ.}}$ – 18,63; N – 11,0; pH – 5,3. Супрефос в основном состоит из $(NH_4)_2SO_4$, $NH_4H_2PO_4$, $CaHPO_4$, и

небольшого количества $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Продукт производится путем глубокой конверсии фосфорнокислотной гипсовой пульпы с помощью газообразного аммиака ($\text{pH}=7,5-8$), осуществляя реакцию [16-18]:

Данная реакция подтверждена системами растворимости $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ [19].

В опытах использовали рядовую фосфоритовую муку (РФМ) состава (вес. %): $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ 16,92; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ по лим. к-те – 3,20; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ по трил. Б – 2,71; $\text{CaO}_{\text{общ.}}$ 46,9; $\text{CaO}_{\text{усв.}}$ по лим. к-те – 20,23; CO_2 – 14,7; Смеси готовились в широком диапазоне массовой соотношений Супрефоса к фосмуке (от 1:0,1 до 1:1) Затем в течение 30 мин истирали их в фарфоровой ступке до размера частиц менее 0,16 мм. Полученные туко-смеси анализировали по известным методикам [20]. Результаты приведены в таблице и на рисунке.

Из неё видно, что Супрефос-NS также повышают содержание усвояемой формы P_2O_5 в подвергнутой механической активации муке. В изученных марках удобрений содержатся от 1,01 до 5,47% N; от 17,33 до 19,94% $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$; от 32,79 до 42,62% $\text{CaO}_{\text{общ.}}$. В них относительное содержание усвояемой формы P_2O_5 по отношению к общей меняется от 38,43 до 61,38% по трилону Б и от 37,1 до 68,0% по 2%-ной лимонной кислоте, а усвояемой формы CaO по лимонной кислоте находится в пределах 54,72-73,65%. Чем больше азота в туко-смеси, тем выше содержание усвояемой формы P_2O_5 и CaO . Так, при массовом соотношении РФМ : Супрефос-NS = 1 : 0,5 получается продукт, содержащий N – 3,64, $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ – 18,8%, в котором $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$: $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ = 52,29%, $\text{P}_2\text{O}_{5\text{водн.}}$: $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ = 10,58%. А при соотношении РФМ : Супрефос-NS = 1 : 1 мы имеем продукт, содержащий N – 5,47, $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ – 19,94%, в котором $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$: $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ = 68,0%, $\text{P}_2\text{O}_{5\text{водн.}}$: $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ = 14,69%. Они по составу уже выгодно отличаются от состава (13% P_2O_5 и 1,5% N) простого аммонизированного суперфосфата. С таким содержанием усвояемого фосфора туко-смеси являются эффективными азотно-фосфорными удобрениями.

Таблица 1.

Состав продуктов механической активации фосфоритовой муки в присутствии Супрефоса-NS

Массовое соотношение РФМ : Супрефос-NS	Химический состав продукта, %						$\text{P}_2\text{O}_{5\text{водн.}}$: $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ ×100, %
	N	$\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$	$\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ по лим. к-те	$\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ по трил. Б	$\text{CaO}_{\text{общ.}}$	$\text{CaO}_{\text{усв.}}$ по лим. к-те	
1 : 0,1	1,01	17,33	6,43	6,66	42,62	23,32	3,17
1 : 0,2	1,79	17,41	7,42	7,18	41,42	23,30	5,86
1 : 0,3	2,50	18,21	8,44	8,01	40,94	23,76	7,58
1 : 0,4	3,09	18,4	9,28	8,49	39,17	23,58	9,57
1 : 0,5	3,64	18,8	9,83	9,23	37,93	22,94	10,58
1 : 0,6	4,03	18,93	10,54	9,72	35,9	23,02	11,83
1 : 0,7	4,48	19,24	11,67	10,66	35,78	23,84	12,63
1 : 0,8	4,79	19,36	12,25	11,11	34,16	23,83	13,76
1 : 0,9	5,20	19,82	13,08	11,79	33,33	24,31	13,88
1 : 1	5,47	19,94	13,56	12,24	32,79	24,15	14,69

Рисунок 1. Относительное содержание водорастворимой и усвояемых форм CaO и P_2O_5 готовых продуктов в зависимости от количества добавки супрефоса-NS

Следует отметить, что продукт механохимической активации фосфоритов обладает одним недостатком – он находится в пылеобразном состоянии и вносить его в почву крайне затруднительно. Но этот недостаток легко преодолевается, так как продукт легко гранулируется методом прессования либо окатывания [21, 22].

Мы также предприняли попытку активировать рядовую фосмуку аммонизированной Супрефосной пульпой. Будут ли она после её аммонизации до различных значений pH активизировать фосфатное сырьё или нет? Для экспериментов мы взяли фосфорнокислотную гипсовую пульпу АО «Аммофос-Махам», полученную в обычном дигидратном режиме разложения мытого обожженного концентрата серной кислотой в присутствии оборотной ЭФК. Её состав (вес.%): $P_2O_{5\text{общ.}}$ 11,6; $P_2O_{5\text{усв.}}$ 10,9; $P_2O_{5\text{водн.}}$ 10,8; $CaO_{\text{общ.}}$ 8,67; $SO_{3\text{общ.}}$ 12,8; Ж:Т = 2,5:1; pH = 0,95. То есть, она представляет собой суспензию $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в водном растворе ЭФК.

Аммонизацию гипсовой пульпы осуществляли газообразным аммиаком до pH = 2,5-8,5. После этого пульпу анализировали на содержание различных форм P_2O_5 , CaO, SO_3 и N. В процессе аммонизации конверсия, хоть и незначительно, идет уже при pH 2,5. При pH 4,0 степень конверсии составила 25,0%. При этом пульпа содержит 11,25% $P_2O_{5\text{общ.}}$ и 1,88% N. А при pH 8,5 конверсия произошла на 97,11%. В ней 10,25% $P_2O_{5\text{общ.}}$ и 6,77% N. При такой аммонизации пульпа по-существу состоит только из дикальцийфосфата и сульфата аммония. Далее к этим аммонизированным пульпам порционно дозировали фосмуку Центральных Кызылкумов состава (вес. %): 18,72 P_2O_5 ; 47,83 CaO; CaO : P_2O_5 = 2,56; 15,3 CO_2 .

Продолжительность процесса взаимодействия составляла 30 мин, температура 50°C. При активации фосфатного сырья варьировались два параметра: весовое соотношение супрефосной пульпы к фоссырью и pH пульпы. Нами выбраны соотношения Супрефосная пульпа : РФМ = 100 : 10; 100 : 20; 100 : 30; 100 : 40 и 100 : 50 и pH от 2,5 до 8,5. После окончания процесса пульпа высушивалась в сушильном шкафу при температуре 100°C. Гранулирование пульпы осуществляли в процессе сушки методом интенсивного размешивания и окатывания. Затем высушенные продукты анализировались на содержание различных форм фосфора, кальция и азота.

Результаты показывают, что во всех случаях получают эффективные комплексные удобрения с прочностью гранул не менее 1,5-2 МПа. Содержание $P_2O_{5\text{общ.}}$ в них находится в диапазоне 22,37-24,27%; $P_2O_{5\text{усв.}}$ 9,83-20,86%; $CaO_{\text{общ.}}$ 20,62-37,75%; $CaO_{\text{усв.}}$ 16,78-21,46%; азота 1,73-10,68%. pH продукта лежит в пределах 3,91-7,7. При активации фосмуки пульпой при pH = 2,5 и соотношении Супрефосная пульпа : РФМ = 100:20 получаемый продукт содержит 23,94% общей P_2O_5 , причем большей частью в усвояемой для растений форме ($P_2O_{5\text{усв.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ и $P_2O_{5\text{водн.}}$: $P_2O_{5\text{общ.}}$ находятся в пределах 74,06% и 46,91% соответственно) и 3,82% азота. Важен также тот факт, что кальций в удобрении находится в усвояемой форме. Не следует забывать, что кальций является питательным элементом для растений, стоящим по значимости на пятом месте после азота, фосфора, калия и серы. Таким образом, результаты показывают, что супрефосная пульпа также пригодна для химической активации рядовой фосмуки Центральных Кызылкумов.

Список литературы:

1. Активация природного фосфатного сырья. / Б.М. Беглов, Ш.С. Намазов, Х.Ч. Мирзакулов, Т.Ж. Умаров.- Ташкент.- Ургенч: Изд-во «Хорезм», 1999.- 112 с.
2. А.с.712407 СССР. МКИ С 05В11/02. Способ получения фосфорных удобрений./ А.С. Колосов, В.В. Болдырев, М.В.Чайкина, Э.Е.Помощников, Г.И.Гордеева, Романн Паудерт, Хайнц Харенц, Герхард Хайнике, Лотар Дюнкель, Роземария Петтиг.- Бюллетень изобретений, 1980, № 4.
3. Динку И. Повышение эффективности фосфоритной муки путем её обработки небольшими количествами кислот: Автореф.дис....канд.с.-х.наук. М., 1958.-17с.
4. А.с.697486 СССР. МКИ С 05В11/00. Способ получения фосфорных удобрений./ С.П. Кочетков. Н.Н. Малахова. С.В.Хрящев, В.Н.Филин, З.А. Зорихина, В.А.Зарубина.- Бюллетень изобретений, 1979, № 42.
5. Кадушкина Л.А. Воднорастворимая форма фосфорной кислоты в термофосфатах: Автореф.дис....канд.хим.наук.- Алма-Ата, 1951.-10с.
6. Pathak D.N. Растворимость некоторых фосфатных руд Индии в присутствии комплексообразующих агентов.// J.Inst.Chem. (India).- 1980.- т.52, № 4.- с.138-140.
7. Илялетдинов А.Н. Биологическая мобилизация минеральных соединений.- Алма-Ата: Наука, 1966.-332 с.
8. Прянишников Д.Н. Избранные сочинения. Том третий.- М.: Колос, 1965.- с. 486-495.
9. Сейтназаров А.Р., Кучаров Х., Намазов Ш.С., Мусаева С.А., Беглов Б.М. Системы $Ca_3(PO_4)_2 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O$, $Ca_3(PO_4)_2 \cdot NH_4NO_3 \cdot H_2O$, $Ca_3(PO_4)_2 \cdot NH_4Cl \cdot H_2O$ при 25 °C // Доклады АН РУз. - Ташкент, 2004. - №3. - С. 55-59.
10. Сейтназаров А.Р., Кучаров Х., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Системы $Ca_3(PO_4)_2 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O$, $Ca_3(PO_4)_2 \cdot NH_4NO_3 \cdot H_2O$, $Ca_3(PO_4)_2 \cdot NH_4Cl \cdot H_2O$ при 50°C // Химическая промышленность. - Санкт-Петербург, 2004. - № 5. - С. 262-265.
11. Pant G.N., Pathak D.N. Влияние температуры на растворимость среднерастворимых фосфатов // Fertil. Technol.1976. Т. 13. № 4. С. 296-299.

12. Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Механохимическая активация пылевой фракции фосфоритов Центральных Кызылкумов // Тр. международной науч.-практич. конф. «Проблемы химической технологии неорганических, органических, силикатных и строительных материалов и подготовки инженерных кадров», 28-30 окт. 2002 г, г. Шымкент. – Шымкент, 2002г, том 1, с. 222-225.
13. Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Салимов З.С., Мирзакулов Х.Ч., Беглов Б.М. Механохимическая активация минерализованной массы фосфоритов Центральных Кызылкумов // Химическая промышленность сегодня – 2003.- №4. – с. 42-44.
14. Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Мирзакулов Х.Ч., Беглов Б.М. Механохимическая активация рядовой фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов // Доклады АН РУз. – 2003. - № 2. – 40-43.
15. Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Мирзакулов Х.Ч., Беглов Б.М. Механохимическая активация термоконцентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов // Доклады АН РУз. – 2005. - № 4. – с. 56-58.
16. Садыков Б.Б., Реймов А.М., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Взаимодействие компонентов фосфорнокислотно-гипсовой пульпы при её глубокой аммонизации. // Химическая промышленность, 2006, т.83, № 9, С. 411-415.
17. Sadykov B.B., Volynskova N.N., Namazov Sh.S., Beglov B.M. Technology for manufacturing fertilizer "superfos" containing nitrogen, phosphorus, sulfur and calcium. // Russian Journal of Applied Chemistry, 2010, vol.83, no 3, pp. 545-552.
18. Numonov B., Namazov S., Badalova O., Sultonov B., Alimov U. Low-waste process of complex fertilizer based on sulphuric acid processing thermic calcinated phosphorite concentrate. // Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 2020, 55(4), pp. 831-838.
19. Садыков Б.Б., Сейтназаров А.Р., Ибрагимов Г.И., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Изучение взаимодействия компонентов в системах $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$. // Химическая промышленность, 2006, т.83, №12, С. 568-575.
20. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М.М.Винник, Л.Н.Ербанова, П.М. Зайцев и др. – М.: Химия, 1975, 218 стр.
21. Намазов Ш.С., Якубов Р.Я., Сейтназаров А.Р., Мусаева С.А., Беглов Б.М. Гранулирование тукосмесей из бедных фосфоритов Центральных Кызылкумов и аммонийных солей методом прессования // Химическая промышленность. - 2005. - № 4. – с.163-168.
22. Турдалиев У.М., Сейтназаров А.Р., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Фосфорнокалийные и азотнофосфорнокалийные удобрения на основе механохимической активации фосфоритовой муки в присутствии калийных и азотных солей // Химия и химическая технология. - Ташкент, 2011. - №1. - С. 2-6.