

**ОБОГАЩЕННЫЙ СУПЕРФОСФАТ И АММОФОСФАТНОЕ УДОБРЕНИЕ НА ОСНОВЕ  
ФОСФОРНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗАБАЛАНСОВОЙ ФОСФОРИТНОЙ РУДЫ****Расулов Аъзамжон Авазжонович**

старший научный сотрудник-соискатель  
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан  
100170, г. Ташкент, Узбекистан, улица Мирзо Улугбек, 77-а  
E-mail: [igic@rambler.ru](mailto:igic@rambler.ru)

**Бадалова Ойдин Абдукаххаровна**

младший научный сотрудник лаборатории фосфорных удобрений  
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан  
100170, г. Ташкент, Узбекистан, улица Мирзо Улугбек, 77-а  
E-mail: [igic@rambler.ru](mailto:igic@rambler.ru)

**Алимов Умар Кадырбергенович**

старший научный сотрудник лаборатории фосфорных удобрений  
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан  
100170, г. Ташкент, Узбекистан, улица Мирзо Улугбек, 77-а  
E-mail: [igic@rambler.ru](mailto:igic@rambler.ru)

**Намазов Шафоат Саттарович**

заведующий лабораторией фосфорных удобрений  
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан  
100170, г. Ташкент, Узбекистан, ул. Мирзо Улугбек, 77-а  
E-mail: [igic@rambler.ru](mailto:igic@rambler.ru)

**Сейтназаров Атаназар Рейнназарович**

главный научный сотрудник лаборатории фосфорных удобрений  
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан  
100170, г. Ташкент, Узбекистан, улица Мирзо Улугбек, 77-а  
E-mail: [igic@rambler.ru](mailto:igic@rambler.ru)

**Беглов Борис Михайлович**

главный научный сотрудник лаборатории фосфорных удобрений  
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан  
100170, г. Ташкент, Узбекистан, улица Мирзо Улугбек, 77-а  
E-mail: [igic@rambler.ru](mailto:igic@rambler.ru)

**ENRICHED SUPERPHOSPHATE AND AMMOPHOSPHATE FERTILIZER BASED  
ON PHOSPHORIC ACID PROCESSING OF OFF-BALANCE PHOSPHORITE ORE****Azamjon Rasulov**

senior scientific staff-researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science  
100170, Tashkent Mirzo Ulugbek str., 77-a

**Oydin Badalova**

junior scientific researcher of Phosphate fertilizers laboratory,  
Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science,  
100170, Tashkent Mirzo Ulugbek str., 77-a

**Umarbek Alimov**

senior scientific researcher of Phosphate fertilizers laboratory  
Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science  
100170, Tashkent Mirzo Ulugbek str., 77-a

**Shafoat Namazov**

head of phosphate fertilizers laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science  
 100170, Tashkent Mirzo Ulugbek str., 77-a

**Atanazar Seytnazarov**

main scientific researcher of Phosphate fertilizers laboratory,  
 Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science  
 100170, Tashkent Mirzo Ulugbek str., 77-a

**Boris Beglov**

main scientific researcher of Phosphate fertilizers laboratory,  
 Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science  
 100170, Tashkent Mirzo Ulugbek str., 77-a

**АННОТАЦИЯ**

В работе изучен процесс получения обогащенного суперфосфата и аммофосфата путем разделения на жидкую и твердую фазы продуктов фосфорносерноокислотного разложения минерализованной массы – забалансовой фосфоритной руды Центральных Кызылкумов при массовых соотношениях  $P_2O_{5\text{ЭФК}} : H_2SO_{4\text{МНГ}} : P_2O_{5\text{ММ}}$  от 1 : 0,11 : 0,08 до 1 : 0,56 : 0,08 в течение 45 минут при 70°C. Перед фильтрацией фосфорноокислотного гипсового пульпы подверглись аммонизации до pH = 1,6; 2,0; 2,5 и 3,0. Рассчитаны степени распределения компонентов ( $P_2O_5$ , CaO, MgO,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , N,  $SO_3$ ) по фазам. Показано, что чем больше массовой доли серной кислоты и pH смеси кислот, тем в большей степени происходит переход в жидкую фазу сульфата аммония, что свидетельствует о процессе конверсии сульфата кальция фосфатами аммония.

**ABSTRACT**

In this study the enriched superphosphate and ammophosphate by separation in liquid and solid phases of products of phosphoric acid decomposition of mineralized mass from Central Kyzylykum with mass ratios  $P_2O_{5\text{SWPA}} : H_2SO_{4\text{MNG}} : P_2O_{5\text{MM}}$  from 1 : 0.11 : 0.08 to 1 : 0.56 : 0.08 in 45 minutes at 70°C. Before the filtration of phosphate-gypsum slurry was ammonized to pH = 1.6; 2.0; 2.5 and 3.0. There have been calculated the components such as  $P_2O_5$ , CaO, MgO,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , N,  $SO_3$  on phases. It was shown the more mass fraction of sulphuric acid and pH of acid mix the large rate into liquid phase of ammonium sulphate transfers that gives evidence about calcium sulphate conversion in ammonium phosphate.

**Ключевые слова:** минерализованная масса, смесь экстракционной фосфорной и серной кислот, разложение, степень распределение компонентов, обогащенный суперфосфат и аммофосфат.

**Keywords:** mineralized mass, mix of wet-process phosphoric acid and sulphuric acid, decomposition, components distribution rate, enriched superphosphate and ammophosphate.

В Узбекистане АО «Аммофос-Максам» является одним из крупнейших предприятий, выпускающих фосфорсодержащие удобрения. Его производственная мощность по удобрениям составляет 217,5 тыс. т  $P_2O_5$  в год. Основными продуктами являются аммофос (10% N; 46%  $P_2O_5$ ), суперфос-NS (8-15% N; 20-24%  $P_2O_5$ ), аммоний сульфатфосфат (15-19% N; 4-23%  $P_2O_5$ ), PS-Агро (4-6% N; 34-41%  $P_2O_5$ ), кормовые фосфаты аммония (12% N; 53-55%  $P_2O_5$ ), обогащенный суперфосфат (2,5% N; 18-26%  $P_2O_5$ ) и сульфат аммония (21% N). Все они пользуются большим спросом. Данное предприятие фосфатным сырьем обеспечивает Кызылкумский фосфоритовый комбинат, выпуская ежегодно 716 тыс. т мытого обожженного фосфоконцентрата со средним содержанием 26%  $P_2O_5$  или 186,16 тыс. т  $P_2O_5$ . Однако этого сырья не хватает. АО «Самаркандкимё» и «Кокандский суперфосфатный завод», выпускающие соответственно нитрокальцийфосфат (6% N и 16%  $P_2O_5$ ) и простой аммонизированный суперфосфат (1,5% N и 13,5%  $P_2O_5$ ) также остро нуждаются в фосфатном сырье, хотя на Кызылкумах добывается 1874,6 тыс. т фосфоритной руды со средним содержанием 17,12%  $P_2O_5$

или 320,93 тыс. т  $P_2O_5$ . Дело в том, что при обогащении руды происходят большие потери полезного вещества ( $P_2O_5$ ). Ежегодные потери рядовой фосфоритной руды при термической схеме её обогащения составляют 134,77 тыс. т  $P_2O_5$  с хвостами обогащения со статусом «Забалансовая руда». Из них около 23% происходят при сухой сортировке, 67% при промывке и 10% при сушке и обжиге. Это соответственно минерализованная масса (12-14%  $P_2O_5$ ), шламовый фосфорит (10-12%  $P_2O_5$ ) и пылевидная фракция (18-20%  $P_2O_5$ ).

В условиях острейшего дефицита фосфатного сырья их желательно вовлечь в производство минеральных удобрений. Это во-первых, а во-вторых, необходимо пересмотреть ассортимент производимых фосфорсодержащих удобрений. Дело в том, что они выпускаются в виде комплексных, азотнофосфорных. Только аммонизированный суперфосфат можно отнести к одинарным фосфорным удобрениям, а азотнофосфорные никак не вписываются в научно-обоснованное распределение годовой нормы минеральных удобрений по агротехническим срокам их внесения. Азотные удобрения надо вносить перед

севом, с севом и в подкормки. Азот не должен вноситься под осеннюю зяблевую пахоту, потому что до сева он вымывается из почвы тальными водами, а фосфорные удобрения наиболее эффективны, когда они вносятся именно под зяблевую пахоту. По требованию сельского хозяйства 60-70% от годовой нормы внесения фосфорных удобрений под хлопчатник нужно вносить под зябь, под овощные культуры 75%, а под зерновые культуры – все 100% [11]. К одиному фосфорным удобрениям относятся простой и двойной суперфосфаты [12, 13]. Поэтому наряду с увеличением объемов производства комплексных удобрений необходимо наращивать производство и одиных фосфорных удобрений.

Одним из способов применения бедного сырья в производстве концентрированных фосфорных удобрений и снижения их себестоимости, является технология получения аммофосфата. В отличие от аммофоса, расход  $H_2SO_4$  на производство 1 т  $P_2O_5$  в виде аммофосфата на 10-15 % ниже, а степень использования фосфатного сырья на 1,0-1,5 % выше. Процесс его получения основан на разложении природных фосфатов высокой (150-200%) нормой экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), с последующей нейтрализацией оставшейся кислотности аммиаком, гранулировании и сушке продукта. В работе [1] имеются сведения по переработке минерализованной массы (ММ) в аммофосфатные удобрения с массовыми соотношениями ЭФК : ММ от 100 : 10 до 100 : 30. При этом показано, что состав аммофосфатных удобрений меняется (вес. %): N от 2,07 до 5,85%;  $P_2O_{5\text{общ.}}$  от 40,16 до 48,04%;  $P_2O_{5\text{св.}}$  :  $P_2O_{5\text{общ.}}$  от 89,94 до 97,17%;  $P_2O_{5\text{водн.}}$  :  $P_2O_{5\text{общ.}}$  от 64,62 до 77,08%. Однако во многих работах отмечается, что фосфорнокислотное выщелачивание не приводит к полному разложению фосфатного минерала. Из практики получения двойного суперфосфата известно, что когда фосфорная кислота на разложение сырья берется на 5-10% больше стехиометрической нормы на образование монокальцийфосфата, то скорость разложения природных фосфатов фосфорной кислотой на начальной стадии процесса относительно велика, но со временем резко затухает и становится настолько малой, что на практике реакцию прекращают, когда степень разложения достигает 80-90% [10]. Особенно медленно протекает реакция взаимодействия фосфатов с фосфорной кислотой из бедных фосфоритов, вследствие чего эта кислота считается непригодной для производства двойного суперфосфата [13]. Интенсифицировать процесс разложения природных фосфатов фосфорной кислотой, а значит повысить коэффициент разложения сырья можно путем добавления небольшого количества серной кислоты [7, 8].

В целях улучшения качества азотнофосфорного удобрения – аммофосфата при одновременном получении одиных фосфорных удобрений сделана попытка [9], где в одном технологическом цикле получено сразу два вида продукта. Суть процесса их получения заключается в разложении фосфатного сы-

рья фосфорной кислотой; разделении кислот фосфатной пульпы на жидкую и твердую фазы; грануляции и сушки твердой фазы методом окатывания с получением одиного фосфорного удобрения типа обогащенного суперфосфата; аммонизации жидкой фазы аммиаком до pH = 4,0-4,5 с последующей грануляцией и сушкой продукта на БГС с получением азотнофосфорного удобрения типа аммофосфата. В этой же работе [9] разложение ММ (14,33%  $P_2O_5$ ) проведено экстракционной фосфорной кислотой (14,32%  $P_2O_5$ ) в диапазоне весовых соотношений  $P_2O_5$  в кислоте к  $P_2O_5$  в сырье от 1 : 0,38 до 1 : 0,165, то есть в диапазоне норм кислоты от 35 до 78% от стехиометрии на образование монокальцийфосфата. При этом показано, что если разделить фосфорнокислотно-фосфатную пульпу на жидкую и твердую фазы, то после сушки твердой части пульпы можно получить одиное фосфорное удобрения состава (вес. %):  $P_2O_{5\text{общ.}}$  :  $P_2O_{5\text{св.}}$  :  $P_2O_{5\text{водн.}}$  :  $P_2O_{5\text{общ.}}$  = 59,42-65,14;  $P_2O_{5\text{св.}}$  :  $P_2O_{5\text{общ.}}$  = 13,54-36,30 и  $CaO_{\text{св.}}$  :  $CaO_{\text{общ.}}$  = 41,38-47,45%. А на основе жидкой части пульпы после её аммонизации до 4,5 с последующей грануляцией и сушкой получен аммофосфат, содержащий (вес. %): N от 6,54 до 9,12%;  $P_2O_{5\text{общ.}}$  от 47,62 до 50,38%;  $CaO_{\text{общ.}}$  от 12,72 до 16,99%;  $P_2O_{5\text{св.}}$  :  $P_2O_{5\text{общ.}}$  от 98,64 до 100%;  $P_2O_{5\text{водн.}}$  :  $P_2O_{5\text{общ.}}$  от 54,30 до 66,82%;  $CaO_{\text{св.}}$  :  $CaO_{\text{общ.}}$  от 99,13 до 100%.

Из вышеприведенных данных хорошо видно, что коэффициент разложения ММ фосфорной кислотой настолько мал ( $P_2O_{5\text{св.}}$  :  $P_2O_{5\text{общ.}}$  = 59,42-65,14% и  $P_2O_{5\text{водн.}}$  :  $P_2O_{5\text{общ.}}$  = 13,54-36,30%), что не обеспечивает агрохимическую эффективность твердой фазы в качестве одиного фосфорного удобрения. Состав продукции ОАО «ДАГФОС» (Россия) – обогащенного суперфосфата выглядит следующим образом (вес. %):  $P_2O_{5\text{общ.}}$  не менее 29%;  $P_2O_{5\text{св.}}$  :  $P_2O_{5\text{общ.}}$  не менее 90%;  $P_2O_{5\text{водн.}}$  :  $P_2O_{5\text{общ.}}$  не менее 50%.

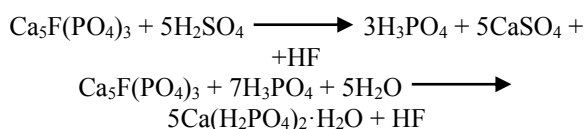
Для обеспечения приемлемой эффективности переработки ММ нами разработан новый способ, использующий в качестве разлагающего агента смесь фосфорной и серной кислот, к тому же повышенной нормой последних. ММ содержит (вес.%): 15,12  $P_2O_5$ ; 48,43 CaO; 1,10  $Al_2O_3$ ; 0,89  $Fe_2O_3$ ; 0,30 MgO; 3,53  $SO_{3\text{общ.}}$ ; 15,16  $CO_2$ ; CaO :  $P_2O_5$  = 3,2;  $P_2O_{5\text{св.}}$  :  $P_2O_{5\text{общ.}}$  по 2% лим. к-те 4,76;  $P_2O_{5\text{св.}}$  :  $P_2O_{5\text{общ.}}$  трил. Б 13,82; 6,20 нерастворимого остатка; pH = 8,1. Использовались ЭФК, получаемая из мытого обожженного фосфоконцентрата (26%  $P_2O_5$ ) дигидратным способом на АО «Аммофос-Максам», состава (вес.%): 17,92  $P_2O_5$ ; 0,21 CaO; 0,30 MgO; 0,56  $Al_2O_3$ ; 0,45  $Fe_2O_3$ ; 1,83  $SO_{3\text{общ.}}$ ; 1,53  $SO_{3\text{своб.}}$  и серная кислота 93,5 %-ной концентрации. Разложение ММ смесью фосфорной и серной кислот провели в диапазоне весовых соотношений  $P_2O_5$  в кислоте к  $P_2O_5$  в сырье от 1 : 0,08 и  $P_2O_5$  в кислоте к  $H_2SO_4$  (моногидрат) от 1 : 0,11 до 1:0,56. Фактические нормы в нашем эксперименте приведены в табл. 1.

Таблица 1.

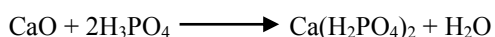
**Фактические нормы (на образование  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ) экстракционной фосфорной и серной кислот при обработке минерализованной массы**

Массовое соотношение ЭФК : $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{мнг}}$ : ММ	$\text{P}_2\text{O}_{5\text{ЭФК}}$ : $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{мнг}}$ : $\text{P}_2\text{O}_{5\text{ММ}}$	Норма смеси кислот, %	Из них		Соотношение $\text{H}_3\text{PO}_4$ : $\text{H}_2\text{SO}_4$ , %
			$\text{H}_2\text{SO}_4$ , %	$\text{H}_3\text{PO}_4$ , %	
100 : 2 : 10	1 : 0,11 : 0,08	195	165	30	85 : 15
100 : 5 : 10	1 : 0,28 : 0,08	230	165	65	72 : 28
100 : 7,5 : 10	1 : 0,42 : 0,08	265	165	100	62 : 38
100 : 10 : 10	1 : 0,56 : 0,08	300	165	135	55 : 45

Разложение фосфатного сырья смесями серной и фосфорной кислот описывается следующими реакциями:



Расчет необходимого количества фосфорной кислоты для разложения фосфатного сырья определяли по реакциям:



Опыты проводили следующим образом: в термостатированный стакан заливали определенное количество смеси кислот и при постоянном перемешивании мешалки туда же медленно дозировали навеску ММ. Продолжительность взаимодействия компонентов составляла 45 минут при 70°C. Затем кислые фосфорно-кислотного гипсовые пульпы нейтрализовали газообразным аммиаком до pH = 1,6; 2,0; 2,5 и 3,0. После чего эти

аммонизированные пульпы разделяли на жидкую и твердую фазы методом фильтрации под вакуумом. При этом скорость фильтрации пульпы в зависимости от весового соотношения исходных компонентов и pH пульпы составляла от 253 до 2018 кг/м·сек по фильтрату. Оставшийся на фильтре осадок высушивали вместе с фильтровальной бумагой в сушильном шкафу, сначала при 60°C, затем при 90°C до постоянной массы. Фильтрат, то есть жидкую фазу дополнительно аммонизировали до pH – 5,0 и сушили также последовательно при 60 и 90°C. Гранулирование как твердой, так и жидкой фазы осуществляли в процессе сушки методом интенсивного размешивания и окатывания. Высушенные продукты анализировали на содержание различных компонентов по общепринятым методикам [3]. Усвояемую форму  $\text{P}_2\text{O}_5$  определяли по растворимости как в лимонной кислоте, так и в растворе трилона Б. Усвояемую форму CaO – только по лимонной кислоте, pH продукта определяли после часового взбалтывания его 10%-ной водной суспензии. По содержанию компонентов рассчитывали степень их распределения по фазам. Результаты экспериментов приведены в табл. 2-4.

Таблица 2.

**Степень распределения компонентов аммонизированной фосфатной пульпы на жидкую и твердую фазы**

Массовое соотношение ЭФК : $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{мнг}}$ : ММ	pH пульпы	По фазам	Степень распределения компонентов, вес. % (Суммарно 100%)						
			$\text{P}_2\text{O}_5$	CaO	MgO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_3$	N
100:2:10	pH=1,6	Твердая фаза (обогащенный суперфосфат)	21,15	68,14	10,90	41,37	26,79	94,41	12,01
	pH=2,0		32,28	75	18,18	82,64	52,83	93,67	22,59
	pH=2,5		33,76	77,14	27,75	83,58	65,45	86,46	23,17
	pH=3,0		37,19	83,64	37,84	83,58	84,44	68,16	34,65
	pH=1,6	Жидкая фаза (аммофосфат)	78,85	31,86	89,10	58,63	73,21	5,59	87,99
	pH=2,0		67,72	25	81,82	17,36	47,17	6,33	77,41
	pH=2,5		66,24	22,86	72,25	16,42	35,55	13,54	76,83
	pH=3,0		62,81	16,36	62,16	16,42	15,56	31,84	65,35

100:5:10	pH=1,6	Твердая фаза (обогащенный суперфосфат)	26,61	83,58	6,93	22,17	27,96	86,9	14,73
	pH=2,0		35,51	87,09	24,14	71,94	64,58	85,27	27,57
	pH=2,5		40,38	87,18	57,14	82,63	83,33	84,02	31,81
	pH=3,0		42,18	89,15	62,22	94,93	86,27	69,27	38,32
	pH=1,6	Жидкая фаза (аммофосфат)	73,39	16,42	93,07	77,83	72,04	13,1	85,27
	pH=2,0		64,49	12,91	75,86	28,06	35,42	14,73	72,43
	pH=2,5		59,62	12,82	42,86	17,37	16,67	15,98	68,19
	pH=3,0		57,82	10,85	37,28	5,07	13,73	30,73	61,68
100:7,5:10	pH=1,6	Твердая фаза (обогащенный суперфосфат)	25,32	87,39	3,77	31,25	28,23	81,08	17,32
	pH=2,0		33,13	89,42	42,42	67,01	60,87	77,62	29,56
	pH=2,5		33,81	89,81	59,19	76,3	81,63	77,08	33,05
	pH=3,0		34,82	91,03	64,16	89,55	83,67	67,86	36,01
	pH=1,6	Жидкая фаза (аммофосфат)	74,68	12,61	96,23	68,75	71,77	18,92	82,68
	pH=2,0		66,87	10,58	57,58	32,99	39,13	22,38	70,44
	pH=2,5		66,19	10,19	40,81	23,7	18,37	22,92	66,95
	pH=3,0		65,18	8,97	35,84	10,45	16,33	32,14	63,99
100:10:10	pH=1,6	Твердая фаза (обогащенный суперфосфат)	27,53	91,8	2,06	12,90	32,65	78,04	23,45
	pH=2,0		29,83	91,91	14,08	78,74	60,87	71,73	30,53
	pH=2,5		33,2	96,01	63,95	91,96	84,31	70,07	34,57
	pH=3,0		35,47	97,76	71,15	93,28	85,18	61,68	35,84
	pH=1,6	Жидкая фаза (аммофосфат)	72,47	8,2	97,94	87,10	67,35	21,96	76,55
	pH=2,0		70,17	8,09	85,92	21,26	39,13	28,27	69,47
	pH=2,5		66,8	3,99	36,05	8,04	15,69	29,93	65,43
	pH=3,0		64,53	2,24	28,85	6,72	14,82	38,32	64,16

Таблица 3.

Состав образцов обогащенного суперфосфата, полученных из твердой фазы пульпы

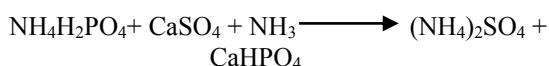
Массовое соотношение ЭФК: $\text{H}_2\text{SO}_4$ : MM	pH смеси кислот	pH 10%-ного раствора	Химический состав продуктов, вес. %						$\text{P}_2\text{O}_5$ по ЛМ К-Те	$\text{P}_2\text{O}_5$ по трил. Б	$\text{P}_2\text{O}_5$ по ЛМ К-Те	$\text{CaO}_{\text{св.}}$	$\text{SO}_4$	Z	$\text{P}_2\text{O}_5$ по ЛМ К-Те	$\text{P}_2\text{O}_5$ по трил. Б	$\text{P}_2\text{O}_5$ по ЛМ К-Те	$\text{CaO}_{\text{св.}}$ : $\text{CaO}_{\text{обл.}}$ , % по ЛМ К-Те
			$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{CaO}_{\text{св.}}$	$\text{CaO}_{\text{обл.}}$	$\text{CaO}_{\text{св.}}$	$\text{SO}_4$										
100:2:10	pH=1,6	2,32	28,68	25,56	24,01	21,66	24,74	2,52	95,15	92,09	89,12	90,23						
	pH=2,0	3,04	31,88	25,88	17,48	15,98	14,79	3,58	98,15	97,11	81,18	91,42						
	pH=2,5	3,19	32,66	24,52	17,14	16,65	12,72	3,9	100,0	97,98	75,08	97,14						
100:5:10	pH=3,0	3,99	35,80	25,88	15,39	15,08	10,22	5,16	100,0	98,36	72,31	98,01						
	pH=1,6	2,33	26,66	24,09	22,90	20,16	28,27	3,29	95,99	93,70	90,36	88,06						
	pH=2,0	2,71	29,66	25,04	16,90	15,35	19,80	4,75	98,75	97,91	84,42	90,82						
100:7,5:10	pH=2,5	3,29	30,36	24,19	16,55	15,83	16,30	4,78	100,0	98,65	79,68	95,65						
	pH=3,0	3,72	31,39	23,29	14,68	14,18	15,90	5,30	100,0	99,41	74,20	96,59						
	pH=1,6	2,36	24,76	22,68	21,82	19,87	32,54	3,73	96,77	95,36	91,60	86,51						
100:10:10	pH=2,0	2,69	27,24	23,94	16,32	14,86	25,85	5,26	99,38	98,68	87,89	90,05						
	pH=2,5	3,29	28,16	23,69	15,97	14,41	18,41	5,28	100,0	99,33	84,13	94,08						
	pH=3,0	3,55	28,92	22,25	14,33	13,73	20,07	5,87	100,0	100,0	76,94	95,84						
100:10:10	pH=1,6	2,36	22,81	21,17	20,68	19,78	34,44	4,79	97,59	97,06	92,81	84,78						
	pH=2,0	2,64	24,81	22,64	15,74	13,86	28,69	5,07	99,58	99,48	91,25	89,67						
	pH=2,5	3,26	25,99	23,02	15,39	13,80	22,0	5,11	100,0	100,0	88,57	91,82						
pH=3,0	3,64	25,06	19,67	14,08	13,39	21,83	5,99	100,0	100,0	78,49	95,11							

Таблица 4.

Состав образцов аммофосфата, полученных из жидкой фазы пульпы

Массовое соотношение H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : MM	pH смеси кислот	pH 10%-ного раствора	Химический состав продуктов, вес. %						P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> сум. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> обм., % по лим. к- те	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> сум. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> обм., % по тринл. Б	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> сум. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> обм., % по лим. к- те	СаО сум. СаО обм., % по лим. к- те
			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> сум.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> обм.	CaO сум.	CaO обм.	SO <sub>3</sub> сум.	Z				
100:2:10	pH=1,6	5,18	52,48	44,66	5,52	5,22	0,82	9,50	98,06	85,10	94,57	
	pH=2,0	5,19	54,99	46,99	4,76	4,47	0,94	10,65	93,65	85,45	93,98	
	pH=2,5	4,88	56,14	48,41	4,48	4,13	1,94	10,69	91,77	86,23	92,21	
100:5:10	pH=3,0	5,06	56,42	49,34	3,50	3,16	5,47	11,13	90,12	87,45	90,43	
	pH=1,6	5,06	50,62	43,67	4,22	4,05	2,91	10,1	98,28	86,27	95,87	
	pH=2,0	5,07	52,16	45,19	3,57	3,39	3,67	10,61	94,65	86,64	95,05	
100:7,5:10	pH=2,5	4,76	53,23	46,81	3,19	2,99	3,8	11,97	92,77	87,94	93,68	
	pH=3,0	5,04	54,31	48,08	2,38	2,31	9,34	12,31	90,87	88,53	91,08	
	pH=1,6	5,13	48,67	42,55	2,89	2,81	5,35	10,43	98,54	87,43	97,19	
100:10:10	pH=2,0	5,11	49,37	43,35	2,43	2,33	6,34	11,88	95,71	87,81	96,09	
	pH=2,5	4,59	50,25	45,07	1,96	1,86	6,46	12,54	93,75	89,69	95,14	
	pH=3,0	4,99	51,84	49,79	1,68	1,56	11,20	12,83	92,01	90,27	93,19	
100:10:10	pH=1,6	5,30	46,83	41,49	1,54	1,52	7,56	12,19	98,76	88,60	98,51	
	pH=2,0	5,17	46,59	41,78	1,26	1,22	9,66	12,35	96,72	89,69	97,14	
	pH=2,5	4,76	47,27	43,23	0,67	0,65	9,78	13,17	94,75	91,45	96,65	
	pH=3,0	5,09	49,83	46,01	0,61	0,58	14,94	13,42	93,51	92,33	94,76	

В табл. 2 приведена степень распределения компонентов на два вида продукта. Из неё видно, что по мере повышения pH аммонизированных фосфатных пульп постепенно возрастает степень перехода  $P_2O_5$ , CaO, MgO,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  и N в твердую фазу, а  $SO_3$  наоборот падает. Для всех массовых соотношений ЭФК :  $H_2SO_4$  : ММ наблюдается аналогичная картина. Так, при соотношении ЭФК :  $H_2SO_4$  : ММ = 100 : 2 : 10 повышение pH аммонизированной пульпы с 1,6 до 3,0 приводит к увеличению степени перехода  $P_2O_5$  в твердую фазу от 21,15 до 37,19%, CaO от 68,14 до 83,64%, MgO от 10,90 до 37,84%,  $Al_2O_3$  от 41,37 до 83,58%,  $Fe_2O_3$  от 26,79 до 84,44%, N от 12,01 до 34,65% и к снижению перехода  $SO_3$  от 94,41 до 68,19%. А при ЭФК :  $H_2SO_4$  : ММ = 100 : 10 : 10 эти показатели меняются от 27,53 до 35,47%, от 91,8 до 97,76%, от 2,06 до 71,15%, от 12,90 до 93,28%, от 32,65 до 85,18%, от 23,45 до 35,84%, от 78,04 до 61,68% соответственно. Причем 60 и более %  $P_2O_5$  находится в жидкой части пульпы. Это объясняется тем, что при относительно повышенных значениях pH пульпы происходит появление водонерастворимых солей, но цитратнорастворимых форм дикальций-, димагнийфосфатов и комплексных солей полуторных окислов, выпадающих в осадок при аммонизации экстракционной фосфорной кислоты. При pH кислоты меньше 2 выпадает осадок, основной кристаллической составляющей которого является соединение  $NH_4(Fe,Al)_3H_8(PO_4)_6 \cdot 6H_2O$ . Присутствует также соединение  $NH_4(Fe,Al)_3 \cdot H_{14}(PO_4)_8 \cdot 4H_2O$ . А при pH больше 2 в твердой фазе появляется  $(NH_4)_2(Fe,Al) \cdot Mg(HPO_4)_2F_3$  [5, 2, 4]. Наличие в жидкой части водорастворимой  $SO_3$  говорит о протекании при аммонизации реакции конверсии фосфогипса. Присутствующая в исходной ЭФК свободная  $H_2SO_4$  сначала вступает в реакцию с фосфатным сырьем, образуя  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , затем в процессе аммонизации фосфорнокислотного гипсового пульпы частично переходит в хорошо растворимый сульфат аммония по реакции:



Чем больше массовой доли серной кислоты и pH смеси кислот, тем в большей степени в жидкой фазе происходит образование сульфата аммония. Однако увеличение доли моногидрата серной кислоты от 2 до 10г по отношению к 100г ЭФК приводит к резкому снижению содержания общей формы  $P_2O_5$  в твердой фазе (табл. 3). А меньшее количество  $H_2SO_4$  (2 и менее грамм) и значение pH пульпы (1,5 и менее) не обеспечивает максимальное удаление примесных компонентов из состава жидкой фазы (табл. 2), что приводит к ухудшению второго товарного продукта – аммофосфата (табл. 4).

С учетом вышеприведенных факторов оптимальными соотношениями ЭФК :  $H_2SO_4$  : ММ можно считать 100 : 5 : 10 и 100 : 7,5 : 10, а pH аммонизированной пульпы 2,0-3,0. Так, при соотношении ЭФК :  $H_2SO_4$  : ММ = 100 : 5 : 10 и pH пульпы от 2,0 до 3,0 на основе твердой части пульпы (табл. 3) получают

образцы обогащенного суперфосфата со следующими показателями (вес. %):  $P_2O_{5\text{общ}}$  29,66-31,39;  $CaO_{\text{общ}}$  14,68-16,90;  $SO_{3\text{общ}}$  15,90-19,80;  $P_2O_{5\text{усв}}$  :  $P_2O_{5\text{общ}}$  по лим. к-те = 98,75-100;  $P_2O_{5\text{усв}}$  :  $P_2O_{5\text{общ}}$  по трил. Б = 97,41-99,41;  $P_2O_{5\text{водн}}$  :  $P_2O_{5\text{общ}}$  74,20-84,42;  $CaO_{\text{усв}}$  :  $CaO_{\text{общ}}$  = 90,82-96,59; азота 4,75-5,30. А при ЭФК :  $H_2SO_4$  : ММ = 100 : 7,5 : 10 и pH пульпы 2,5-3,0 получены продукты состава (вес. %):  $P_2O_{5\text{общ}}$  28,16-28,92;  $CaO_{\text{общ}}$  14,33-15,97;  $SO_{\text{общ}}$  18,41-20,07;  $P_2O_{5\text{усв}}$  :  $P_2O_{5\text{общ}}$  по лим. к-те = 100;  $P_2O_{5\text{усв}}$  :  $P_2O_{5\text{общ}}$  по трил. Б = 99,33-100;  $P_2O_{5\text{водн}}$  :  $P_2O_{5\text{общ}}$  76,94-84,13;  $CaO_{\text{усв}}$  :  $CaO_{\text{общ}}$  = 94,08-95,84; азота 5,28-5,87, вполне пригодные в качестве эффективного одинарного фосфорного удобрения под яблечную пахоту.

В настоящее время Балаковское ПО «Минудобрения» в России выпускает аммофосфат высшей марки А. Его состав (масс. %): N 9,78;  $P_2O_{5\text{общ}}$  50,25;  $P_2O_{5\text{усв}}$  по трил. Б 47,60;  $P_2O_{5\text{усв}}$  по лим. к-те 43,2;  $P_2O_{5\text{водн}}$  40,0 [14]. При вышенайденных оптимальных условиях разложения ММ смесью фосфорной и серной кислот, аммонизации и разделения пульпы на твердую и жидкую фазу с последующей доаммонизацией последней (до pH = 4,5) получены аммофосфаты с высоким содержанием общего, усвояемого и водорастворимого  $P_2O_5$ . Полученные образцы в рекомендованном режиме имеют такой состав (вес. %): при ЭФК :  $H_2SO_4$  : ММ = 100 : 5 : 10 и pH пульпы от 2,0 до 3,0 –  $P_2O_{5\text{общ}}$  от 52,16 до 54,31;  $P_2O_{5\text{усв}}$  по лим. к-те от 50,93 до 51,6;  $P_2O_{5\text{усв}}$  по трил. Б от 49,37 до 49,35;  $P_2O_{5\text{водн}}$  от 45,19 до 48,08;  $CaO_{\text{общ}}$  от 2,38 до 3,57;  $CaO_{\text{усв}}$  от 2,31 до 3,39; N от 10,61 до 12,31 и  $SO_{3\text{общ}}$  от 3,67 до 9,34; сумма питательных компонентов (N +  $P_2O_{5\text{усв}}$  +  $CaO_{\text{усв}}$  +  $SO_3$  от 68,6 до 75,6%); при ЭФК :  $H_2SO_4$  : ММ = 100 : 7,5 : 10 и pH пульпы от 2,5 до 3,0 –  $P_2O_{5\text{общ}}$  от 50,25 до 51,84;  $P_2O_{5\text{усв}}$  по лим. к-те от 48,5 до 49,6;  $P_2O_{5\text{усв}}$  по трил. Б от 47,11 до 47,70;  $P_2O_{5\text{водн}}$  от 45,07 до 49,79;  $CaO_{\text{общ}}$  от 1,68 до 1,96;  $CaO_{\text{усв}}$  от 1,56 до 1,86; N от 12,54 до 12,83 и  $SO_{3\text{общ}}$  от 6,46 до 11,20; сумма питательных компонентов (N +  $P_2O_{5\text{усв}}$  +  $CaO_{\text{усв}}$  +  $SO_3$  от 69,4 до 75,2%).

Их водонерастворимая часть представлена преимущественно цитратнорастворимыми дикальций- и димагнийфосфатами, а также фосфатами железа и алюминия. Наличие серы в составе сложных удобрений (в виде  $(NH_4)_2SO_4$  от 6,5 до 18,5%) придает продуктам новое качество. Сера входит в состав белков и аминокислот при формировании урожая. По физиологической роли в питании растений серу следует поставить на четвертое место после азота, фосфора и калия [6]. К тому же в связи с доминирующей в течение длительного времени тенденцией перехода на выпуск концентрированных удобрений значительно возрос дефицит серы в почвах.

Таким образом, при разложении забалансовой фосфоритной руды Центральных Кызылкумов – минерализованной массы экстракционной фосфорной кислотой в присутствии серной с последующей частичной аммонизацией кислой фосфатной пульпы аммиаком, разделением пульпы на твердую и жидкую фазы, доммонизацией жидкого фильтрата, сушкой и грануляцией твердой и жидкой фазы можно получить два вида продукта. Из твердой части пульпы



– обогащенный суперфосфат с хорошими физико-химическими свойствами. Он относится к одиноким фосфорным удобрениям, проявляющий свою агрохимическую эффективность, в первую очередь при внесении под зяблевую пахоту. Из жидкой части пульпы получается концентрированный аммофосфат, по качеству значительно превосходящий аммофос. Аммо-

фосфат благодаря высокому содержанию питательных компонентов относится к экспортоориентированным продуктам, пользующимся большим спросом. Все это позволит расширить ассортимент фосфорсодержащих удобрений в этой области и сформулировать кредо: нет отхода – есть несовершенная технология, которая и порождает забалансовые руды.

#### Список литературы:

1. Алимов У.К., Ортикова С.С., Намазов Ш.С., Реймов А.М., Каймакова Д.А. Рациональный способ решения проблемы переработки забалансовой руды фосфоритов Центральных Кызылкумов на аммофосфатное удобрение // *Узбекский химический журнал* (Ташкент). – 2015. - № 5. - С. 56-60.
2. Бруцкус Е.Б., Лицова А.И., Портнова Н.Л. Состав осадков, образующихся при аммонизации фосфорной кислоты, содержащей железо и алюминий // *Тр.НИИ по удобрениям и инсектофунгицидам*. М. 1973, Вып. 221. - С. 35-45.
3. Винник М.М., Ербанова Л.Н., Зайцев П.М. и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М.: Химия, 1975. - 218 стр.
4. Кононов А.В., Трутнева Н.В., Ленева З.Л., Евдокимова Л.М. Количество и состав твердой фазы, образующейся при аммонизации экстракционной фосфорной кислоты из рядовых руд бассейна Каратау в интервале изменения рН 1.3-2.5 // *Химическая промышленность* (Москва). – 1983. - № 7. - С. 417-419.
5. Лапина Л.М., Гришина И.А., Усачева Н.И., Портнова Н.Л. О характере соединений, образующихся при нейтрализации аммиаком фосфорной кислоты, содержащей алюминий и железо // *Журнал прикладной химии*. - 1972, т. 45. - № 1. - С. 6-11.
6. Милащенко Н.З. Сульфат аммония – перспективная форма азотного удобрения // *Агрохимический вестник*. – 2004. - № 2. - С. 3.
7. Орехов И.И. Некоторые пути интенсификации процесса разложения природных фосфатов фосфорной кислотой // *Технология неорганических веществ*. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1975. - С. 43-49.
8. Орехов И.И., Степанова Н.И. Получение двойного суперфосфата разложением фосфорита смесью фосфорной и серной кислот // *Химическая промышленность* (Москва). - № 2. - 1971. – С. 113-115.
9. Ортикова С.С., Алимов У.К., Намазов Ш.С., Сейтназаров А.Р., Беглов Б.М. Фосфорные и азотнофосфорнокальциевые удобрения, получаемые путем фосфорнокислотной переработки забалансовой фосфоритной руды Центральных Кызылкумов // *Химическая промышленность сегодня* (Москва). – 2016. - № 11. - С. 13-21.
10. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Том 2. – Л.: Химия, 1970г, с. 971-1010.
11. Практические рекомендации по сельскому хозяйству: земля, вода, удобрения. – Ташкент, 1996. - 108 стр.
12. Чепелевецкий М.Л., Бруцкус Е.Б. Суперфосфат. Физико-химические основы производства. – М.: Госхимиздат, 1958. – 272 стр.
13. Шапкин М.А., Завертеева Т.И., Зинюк Р.Ю., Гуллер Б.Д. Двойной суперфосфат. Технология и применение. Л.: Химия, 1987 – 216 стр.
14. Янишевский Ф.В., Новикова З.М., Подколзина Г.В., Суетинов А.А., Новиков А.А. Агрохимическая эффективность аммофосфата в полевых опытах на различных почвах // *Агрохимия*. – 1992. - № 8. - С. 50-56.