

ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ МИНЕРАЛИЗОВАННОЙ МАССЫ С ПОМОЩЬЮ РАСТВОРОВ АММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ

Курбанов Жахонгир Хамитович

младший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии АН РУз,
100170, г. Ташкент, Узбекистан, ул. Мирзо Улугбек, 77-а;
E-mail: jahon_17@mail.ru

Бадалова Ойдин Абдукахаровна

младший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии АН РУз,
100170, г. Ташкент, Узбекистан, ул. Мирзо Улугбек, 77-а

Намазов Шафоат Саттарович

д-р техн. наук, проф., акад., зав. лабораторией, Институт общей и неорганической химии АН РУз,
100170, г. Ташкент, Узбекистан, ул. Мирзо Улугбек, 77-а;
E-mail: igic@rambler.ru

Сейтназаров Атаназар Рейнназарович

д-р техн. наук, гл.н.с., Институт общей и неорганической химии АН РУз,
100170, г. Ташкент, Узбекистан, ул. Мирзо Улугбек, 77-а

Беглов Борис Михайлович

д-р техн. наук, проф., акад., гл.н.с., Институт общей и неорганической химии АН РУз,
100170, г. Ташкент, Узбекистан, ул. Мирзо Улугбек, 77-а;
E-mail: igic@rambler.ru

CHEMICAL ACTIVATION OF MINERALIZED MASS BY MEANS OF SOLUTION OF AMMONIUM SALTS

Jakhongir Kurbanov

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

Oydin Badalova

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

Shafoat Namazov

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

Atanazar Seytnazarov

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

Boris Beglov

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

АННОТАЦИЯ

В настоящем сообщении излагаются результаты активации забалансовой фосфоритной руды концентрированными растворами сульфата и нитрата аммония. Показано, что обработка минерализованной массы раствором как нитрата, так и сульфата аммония приводит к резкому возрастанию содержания усвояемой формы P_2O_5 в фосфатном сырье. Сульфат аммония оказался более в деле повышения растворимости фосфатного минерала, о чем

свидетельствует степень декарбонизации сырья. Гранулы активированных азотнофосфорных удобрений имеют достаточную прочность, что отвечает требованиям сельского хозяйства.

ABSTRACT

In present message described results activation off-balance phosphorite ore concentrated solution of sulfate and nitrate ammonium. It is shown that processing mineralized masses by solution as nitrate, and sulphate ammonium leads to a sharp increase in the content of assimilated form of P_2O_5 in phosphate raw. Sulphate ammonium proved to be more in deal of increasing solubility of phosphate mineral, about than witnesses of degree decarbonization of raw. The granules activated nitrogen-phosphorus fertilizers have sufficient strength, that satisfy the demands of agriculture.

Ключевые слова: забалансовый фосфорит, растворы нитрата и сульфата аммония, декарбонизация, активация, прочность гранул.

Keywords: off-balance phosphorite, solutions of the nitrate and sulphate ammonium, decarbonization, activation, strength of the granules.

В настоящее время Кызылкумский фосфоритовый комплекс ежегодно выпускает 716 тыс. т мытого обожженного фосфоконцентрата со средним содержанием 26% P_2O_5 . Однако на стадиях обогащения (дробление, сухая сортировка, отмывка от хлора, обесшламливание, сушка и обжиг для удаления CO_2) образуются отходы, так называемые забалансовые руды, которые не используются в производстве минеральных удобрений, а складироваются до будущих времен. Это минерализованная масса (12-14% P_2O_5), шламовый фосфорит (10-12% P_2O_5) и пылевидная фракция (18-20% P_2O_5). В общем случае с ними теряются 134,77 тыс. т P_2O_5 в год.

Перед исследователями, занимающимися созданием фосфорсодержащих удобрений, стоит важная задача, как научиться перерабатывать это бедное, низкокачественное сырьё в высокоэффективные удобрения с приемлемыми технико-экономическими показателями? В последние время поиск приемлемых решений переработки бедного фосфатного сырья идет в направлении его активации различными методами [1].

Мы обратили внимание на опыты Д.Н. Прянишникова, который еще в 1900 году обнаружил резкое растворяющее влияние солей аммония на фосфорит [2]. Идеи Д.Н. Прянишникова нашли отражение в целом ряде последующих работ. Так, предложен способ [3] получения комплексного удобрения путем измельчения фосфоритов, смешения образовавшейся фосфоритовой муки с минеральными солями, гранулирования и сушки пульпы, отличающийся тем, что, с целью увеличения содержания усвояемой формы P_2O_5 в удобрении, в качестве минеральной соли используют сульфат аммония, взятый в количестве 0,5-1,2 вес.ч. азота на 1 вес.ч. P_2O_5 . Сульфат аммония можно брать в виде раствора или суспензии и вводить в фосфоритовую муку до образования пульпы с $J : T = (1-3,5) : 1$, а пульпу перед гранулированием выдерживать при перемешивании в течение 0,5-3 ч. при 50-90 °С.

В работе [4] для активации фосфоритов месторождения Чулактау, Кокджон и Чилисай (Казахстан) применены 10%-ный раствор нитрата аммония, 30%-ный раствор сульфата аммония и 50-70%-ные растворы нитрата кальция. Условия активации были следующими: взаимодействие в течение 30 мин при тем-

пературе 80°С и соотношении $J:T = 5:1$. При взаимодействии растворов сульфата и нитрата аммония с фосфоритом Чулактау содержание усвояемых фосфатов в удобрении повышается на 38-42 отн.% при степени декарбонизации 24-41 %. В фосфорите же Кокджон не происходило увеличения усвояемой формы P_2O_5 .

Ранее [5] нами проведен процесс активации рядовой фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов (18,7% P_2O_5) с помощью 40-75 %-ных растворов нитрата аммония при массовом соотношении $N:P_2O_5$ равным 1:0,3. Процесс взаимодействия длился в течение 30 мин. Варьировалась температура от 75 до 110 °С. Показано, что обработка фосмуки раствором нитрата аммония резко увеличивает содержание усвояемых форм фосфора. Так, если в исходном фоссырье содержание усвояемой формы P_2O_5 по трилону Б по отношению к общей форме P_2O_5 было равно 11,8 %, по лимонной кислоте 13,8 %, то в полученных продуктах эти показатели лежат уже в пределах 53,6-60,5 и 94,2-97,8 % соответственно. Установлено, что концентрация раствора нитрата аммония, температура процесса взаимодействия мало влияют на изменение содержания усвояемых форм фосфора.

В настоящем сообщении приводятся результаты активации минерализованной массы состава (вес. %): $P_2O_{5\text{общ}}$ 15,12; $P_2O_{5\text{усв}}$ по трилону Б 1,59; $P_2O_{5\text{усв}}$ по 2%-ной лимонной кислоте 2,56; CaO 41,57; CO_2 15,67 с растворами сульфата и нитрата аммония. Для этого использовались 70 %-ный раствор NH_4NO_3 и 40 %-ный раствор $(NH_4)_2SO_4$. В обоих случаях массовое соотношение $N : P_2O_5$ варьировали от 1 : 0,2 до 1 : 1. Температуру процесса активации с раствором NH_4NO_3 поддерживали на уровне 100°С, с $(NH_4)_2SO_4$ – 65°С, а время взаимодействия исходных компонентов в течение 30 мин. После чего пульпы высушивались в термостате сначала при 65 °С, далее при 100°С до постоянной массы. Гранулирование образцов влажных масс осуществляли в процессе сушки методом интенсивного размешивания и окатывания. Частицы размером 3-4 мм подвергли анализу на прочность. Затем их измельчали и анализировали на содержание азота, CO_2 , различных форм P_2O_5 и CaO [6]. Усвояемую форму P_2O_5 определяли по растворимости в 2-х %-ной лимонной кислоте. По изменению содержания CO_2 рассчитывали степень декарбониза-

ции фосфатного сырья. Величину рН 10 %-ных водных суспензий готовых удобрений измеряли на лабораторном иономере И-130М с электродной системой, состоящих из электродов ЭСЛ 63-07, ЭВЛ-1М3.1 и ТКА-7 с точностью до 0,05 единиц рН. Результаты опытов приведены в таблице.

Как видно из этой таблицы, обработка минерализованной массы раствором NH_4NO_3 значительно увеличивает содержание усвояемой формы фосфора в фосфатном сырье. Так, если в исходном фоссырье содержание усвояемой формы P_2O_5 по лимонной кислоте по отношению к общей форме P_2O_5 было равным 4,76%, то в полученных продуктах при изучаемых соотношениях $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : (0,2-1)$ этот показатель лежит в пределах 61,45-72,47%. По-видимому, активация фосфатного минерала минерализованной массы с раствором NH_4NO_3 происходит за счет выщелачивания фосфора из кристаллических решеток фторкарбонатапатита, изоморфно замещенных CO_2 - группами. С увеличением количества минерализованной массы в смеси степень её активации монотонно падает. Так, при $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 0,2$ получается азотнофосфорное удобрение состава: $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ 4,54%; N 23,66%; $\text{CaO}_{\text{общ.}}$ 13,82%; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$: $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ = 72,47%. $\text{CaO}_{\text{водн.}}$: $\text{CaO}_{\text{общ.}}$ = 15,77%. Степень декарбонизации

фосфатного сырья 25,59% свидетельствует о разложении карбоната кальция сырья с раствором NH_4NO_3 с выделением в газовую фазу углекислоты с образованием водорастворимого нитрата кальция. При $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 0,3$ продукт имеет состав: $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ 6,09%; N 20,71%; $\text{CaO}_{\text{общ.}}$ 16,11%; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$: $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ = 68,96%; $\text{CaO}_{\text{водн.}}$: $\text{CaO}_{\text{общ.}}$ = 11,54%, а степень декарбонизации 20,35%, а при $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 0,5$ – $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ 8,03%; N 16,17%; $\text{CaO}_{\text{общ.}}$ 25,17%; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$: $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ = 64,88%; $\text{CaO}_{\text{водн.}}$: $\text{CaO}_{\text{общ.}}$ = 8,66%, а степень декарбонизации 11,62%. Дальнейшее увеличение массовой доли минерализованной массы или $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5$ от 1 : 0,7 до 1 : 1 приводит к загустеванию пульпы, что создает трудности при её транспортировке через трубопроводы с последующей грануляцией.

Введение минерализованной массы в раствор NH_4NO_3 в количестве от 4,54 до 10,48% в пересчёте на P_2O_5 способствует повышению прочности гранул с исходного 1,6 МПа (прочность гранул чистого NH_4NO_3) от 2,50 до 5,75 МПа в продукте. С увеличением количества фосфатной добавки прочность гранул азотнофосфорных удобрений снижается. Но в любом случае они по этим показателям отвечают требованиям сельского хозяйства (должен быть не менее 2 МПа).

Таблица 1.

Состав и свойства гранулированных азотнофосфорных удобрений, полученных методом химической активации минерализованной массы с помощью растворов нитрата и сульфата аммония

Массовое соотношение $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5$	рН 10 %-ного раствора	N, %	$\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$, %	$\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ по лим. к-те, %	$\text{CaO}_{\text{общ.}}$, %	$\text{CaO}_{\text{усв.}}$ по лим. к-те, %	$\text{CaO}_{\text{водн.}}$, %	CO_2 , %	$\frac{\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}}{\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}}$ по лим. к-те, %	$\frac{\text{CaO}_{\text{водн.}}}{\text{CaO}_{\text{общ.}}}$, %	Степень декарб. фоссырья, %	Прочность гранул, МПа
70 %-ный раствор NH_4NO_3 + Минерализованная масса												
1 : 0,2	7,27	23,66	4,54	3,29	13,82	12,38	2,18	3,58	72,47	15,77	25,59	5,75
1 : 0,3	7,27	20,71	6,09	4,19	18,89	16,11	2,18	4,98	68,96	11,54	20,35	5,47
1 : 0,5	7,27	16,17	8,03	5,29	25,17	20,86	2,18	7,24	64,88	8,66	11,62	4,56
1 : 0,7	7,28	13,46	9,26	5,84	29,39	23,60	2,18	8,70	63,07	7,42	7,29	3,64
1 : 1	7,28	10,58	10,48	6,44	33,42	25,86	2,18	10,13	61,45	6,52	4,70	2,50
40 %-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + Минерализованная масса												
1 : 0,2	7,60	15,90	3,20	3,05	10,49	55,62*	4,25	1,59	95,31	40,51	51,93	3,11
1 : 0,3	7,61	14,39	4,46	3,77	14,35	50,09*	4,31	2,39	84,53	30,03	46,85	3,09
1 : 0,5	7,62	11,97	6,16	4,44	19,77	44,29*	4,37	3,87	72,08	22,10	38,25	2,76
1 : 0,7	7,63	10,22	7,50	4,84	23,79	38,68*	4,58	5,23	64,53	19,25	30,62	2,43
1 : 1	7,65	8,36	8,78	5,49	28,15	34,94*	4,81	6,82	62,53	17,08	23,24	2,06

Из данной таблицы также видно, что при химической активации минерализованной массы с помощью 40 %-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 0,2$ получается сложносмешанное удобрение состава: $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ 3,20%; N 15,90%; $\text{CaO}_{\text{общ.}}$ 10,49%; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$: $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ = 95,31%; $\text{CaO}_{\text{водн.}}$: $\text{CaO}_{\text{общ.}}$ = 40,51%; степень декарбонизации 51,93%, при $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 0,3$ – $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ 4,46%; N 14,39%; $\text{CaO}_{\text{общ.}}$ 14,35%; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$: $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ = 84,53%; $\text{CaO}_{\text{водн.}}$: $\text{CaO}_{\text{общ.}}$ = 30,03%; степень декарбонизации 46,85%, при $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 0,5$ – $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ 6,16%; N 11,97%; $\text{CaO}_{\text{общ.}}$ 19,77%; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$: $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ = 72,08%; $\text{CaO}_{\text{водн.}}$: $\text{CaO}_{\text{общ.}}$ = 22,10%; степень декарбонизации 38,25%, при $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 0,7$ – $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ 7,50%; N 10,22%; $\text{CaO}_{\text{общ.}}$ 23,79%; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$:

$\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ = 64,53%; $\text{CaO}_{\text{водн.}}$: $\text{CaO}_{\text{общ.}}$ = 19,25%, а степень декарбонизации 30,62%.

Из данных видно, что сульфат аммония более эффективен в деле повышения растворимости минерализованной массы, чем нитрат аммония о чем свидетельствует степень декарбонизации фоссырья. Прочность гранул образцов азотнофосфорных удобрений на основе раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и минерализованной массы находится в пределах 2,06-3,11 МПа, которые также отвечают требованиям сельского хозяйства. Преимуществом применения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в составе сложных удобрений является наличие в нём серы, которая входит в состав белков и аминокислот при формировании урожая. Сера обеспечивает профилактику

возникновения фитофтороза и появления корневой гнили. По физиологической роли в питании растений серу следует поставить на четвертое место после азота, фосфора и калия [7].

Таким образом, гранулированные тукосмеси с высоким содержанием усвояемого фосфора явля-

ются эффективными азотнофосфорными удобрениями. Гигроскопические точки тукосмесей лежат в пределах для образца на основе нитрата аммония 55-58% и для образца на основе сульфата аммония 75-80%. Из этого следует, что получаемые удобрения пригодны для бестарного хранения и перевозки.

Список литературы:

1. Беглов Б.М. Намазов Ш.С., Мирзакулов Х.Ч., Умаров Т.Ж. Активация природного фосфатного сырья. - Ташкент-Ургенч: «Хорезм», 1999. - 112 с.
2. Прянишников Д.Н. Избранные сочинения. В 3-х том. – М.: „Колос”, 1965. – Т.3. - С. 486-495.
3. А.с. 971833, СССР. МКИ С05В 17/00. Способ получения комплексного удобрения. / М.Е. Позин, Б.Д. Гуллер, М.В. Жданова, М.И. Богорова, Г.С. Одинцова.- Б.И., 1982. - №41.
4. Ирецкая С.Н., Ярош Е.Б., Дмитриевский Б.А. Получение медленнодействующих удобрений из карбонатсодержащих фосфоритов и полупродуктов азотнокислотной переработки фосфатного сырья. // Журнал прикладной химии. –1993. - т.66, №9. – С. 1921-1926.
5. Сейтназаров А.Р., Тукешов А.Т., Мирзакулов Х.Ч., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Химическая активация фосфоритов Центральных Кызылкумов. // Доклады АН РУз. – 2003. - №4. – С. 48-51.
6. 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 с.
7. Милащенко Н.З. Сульфат аммония – перспективная форма азотного удобрения. // Агрохимический вестник. – 2004. - № 2. - С. 3.