



УДК 661.632:661.56

Sh.Yu.NOMOZOV, U.K.ALIMOV, Sh.S.NAMAZOV, A.R.SEYTNAZAROV

**LIQUID SUSPENDED FERTILIZERS ON BASE WET-PROCESSING PHOSPHORIC ACID OF
KYZYLKUM**

Қизилқум ювиб куйдирилган фосфоконцентратидан олинган паст концентрацияли экстракцияланган фосфор кислотаси асосида суюқ комплекс ўғитларнинг таркиби аниқланган. Ҳароратнинг кенг диапазонларида (30–80 °С) суюқ ўғитларнинг зичлиги ва қовушқоқлиги ўрганилган. Ҳар хил миқдордаги қўшимчалардан таркиб топган экстракцион фосфор кислотасини аммонийлаштиришида ҳосил бўладиган кимёвий бирикмалар рўйхати келтирилган. Аммиак билан нейтраллашда чўкмалар тушишини бартараф қилиш мақсадида суспендиловчи агент сифатида 1 дан 3 % гача миқдордаги 26 % сувли бентонитли суспензия ишлатилган. Азотфосфорли эритмаларнинг реологик хоссалари уларнинг суюқ оқувчан ҳолатда бўлишини кўрсатган.

Таянч сўзлар: экстракцияланган фосфор кислотаси, суюқ азотфосфорли ўғитлар, бентонит глини, суспендирилган суюқ комплекс ўғитлар.

Определен состав жидких комплексных удобрений на основе низкоконцентрированной экстракционной фосфорной кислоты из мытого обожженного фосфоконцентрата Кызылкумов. Изучены плотность и вязкость жидких удобрений при широких диапазонах температуры (30-80°С). Приведен перечень химических соединений, образование которых происходит при аммонизации экстракционной фосфорной кислоты с различным содержанием примесей. С целью устранения выпадения осадков при нейтрализации аммиаком в качестве суспендирующего агента применена 26 %-ная водная бентонитовая суспензия в количестве от 1 до 3%. Реологические свойства азотнофосфорных растворов показывают, что они находятся в жидкотекучем состоянии.

Ключевые слова: экстракционная фосфорная кислота, аммиак, жидкие азотнофосфорные удобрения, бентонитовая глина, суспендированные жидкие комплексные удобрения.

There have been determined the composition of liquid complex fertilizers based on low concentrated wet-processing phosphoric acid from washed and calcinated phosphoconcentrated of Kyzylkum. The density and viscosity of the liquid fertilizers were studied at wide temperatures (30-80°C). It was given the list of chemical compounds generated at ammonization of wet-processing phosphoric acid with various impurities. In order to reduce precipitation of residues during the neutralization 26% aqua suspension of bentonite was used as suspended agent in amount of 1 to 3%. Rheological properties of the nitrogen-phosphate solution show that they are in liquid condition.

Key words: wet-processing phosphoric acid, liquid nitric-phosphorus fertilizer, bentonitic clay, suspended liquid complex fertilizers.

В ассортименте минеральных удобрений зарубежных стран (таких, как Канада, Польша, Дания, Франция, Великобритания, Испания, Италия, Норвегия, Голландия, особенно США) значительное место занимают жидкие удобрения.

Несомненными преимуществами жидких удобрений являются [1]: значительно меньшие капитальные затраты в расчете на 1 т удобрений по сравнению с твердыми в связи с исключением из технологического процесса таких энергоемких операций, как сушка, грануляция, классификация, пылеулавливание и эксплуатация ретурного цикла; отсутствие слеживаемости и комкуемости; процесс хранения, транспортировки и внесения жидких удобрений можно полностью механизировать, что снижает затраты труда; питательные вещества распределяются в почвенном слое более равномерно; некоторые виды жидких удобрений могут применяться для внекорневой подкормки растений с помощью самолетов и наземных машин; появляется

возможность растворения и совместного внесения гербицидов, инсектицидов, микроэлементов, ростовых веществ и др.; имеется возможность применения для капельного орошения сельскохозяйственных культур, особенно для тепличных хозяйств; обеспечивается лучшее усвоение макроэлементов растениями по сравнению с твердыми удобрениями при недостаточной влажности почв. На почвах Узбекистана с щелочной реакцией среды агрохимическая ценность жидких форм, как правило, выше, чем у гранулированных.

Жидкие удобрения могут быть простыми и комплексными. Простые жидкие удобрения представляют собой растворы аммиачной селитры, карбамида, кальциевой селитры и их смесей в жидком аммиаке или концентрированной аммиачной воде – так называемые аммиакаты. В качестве жидких удобрений особенно широко применяют жидкий аммиак и аммиачную воду (20-22 % NH_3). Жидкие азотные удобрения, например, карбамидо-аммиачная селитра (КАС) с добавкой фосфата аммония против коррозии содержит от 28 до 32% N и от 0,2 до 0,5% P_2O_5 [2]. Изготовителями КАС в Узбекистане АО являются «Максам-Чирчик» и «Ферганаазот».

Во многих странах наряду с жидкими азотными удобрениями нашли широкое применение сложные жидкие удобрения, содержащие два или три питательных элемента ($\text{N-P}_2\text{O}_5$ или $\text{N-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$). В их состав могут быть введены микроэлементы, гербициды, инсектициды и стимуляторы роста. Сложные жидкие удобрения позволяют избежать затруднений, связанных с необходимостью раздельного внесения в почву удобрений (азотных) и (фосфорных и калийных). Поэтому производство и применение сложных удобрений в виде растворов, в состав которых кроме азота входят фосфор и калий с различным соотношением питательных элементов, становятся выгодным и для сельскохозяйственной практики [3].

Задачей технологии жидких удобрений является разработка различных составов сложных жидких NP- и NPK-удобрений с наиболее целесообразными для агрохимии соотношениями питательных веществ ($\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O}$).

Для приготовления комплексных удобрений используют фосфорную кислоту, аммиак, фосфаты аммония (включая полифосфаты), твердый карбамид, растворы КАС, растворимые («белые») сорта хлористого калия.

В зарубежных странах наиболее широко распространены азотнофосфорные растворы марок 10:34:0, 11:37:0 и 8:24:0, в основе производства которых лежит нейтрализация фосфорной кислоты аммиаком. Они представляют собой базисный раствор, применяемый в качестве удобрения или являющийся основой для получения двойных и тройных жидких удобрений. В ЖКУ марки 10:34:0 и 11:37:0 фосфор присутствует в виде орто- и полиформ P_2O_5 , а в марке 8:24:0 – в виде ортоформ P_2O_5 [4]. Раствор ЖКУ марки 10:34:0 или 11:37:0 получают нейтрализацией полифосфорной кислоты (72 или 76% P_2O_5) газообразным аммиаком. Раствор ЖКУ марки 8:24:0 получают нейтрализацией аммиаком ортофосфорной кислоты с содержанием 54% P_2O_5 . При использовании полифосфорной кислоты, имеющей высокое содержание полиформы (44-65% P_2O_5), образуются более стабильные растворы благодаря способности полифосфатов поддерживать примеси во взвешенном состоянии.

В России изготовителями таких марок ЖКУ являются ОАО «Куйбышевфосфор», Черкасское и Ровенское ОАО «Азот», Сумское ОАО «Химпром», Краснодарский, Балаковский и Мелеузовский химический заводы.

В США для приготовления ЖКУ в качестве базисного раствора также служит марка 10:34:0. Используя его, производят суспензии с большим диапазоном соотношения питательных веществ ($\text{N-P}_2\text{O}_5$ или $\text{N P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$). Вместе с тем для снижения затрат на производство суспендированных удобрений вместо полифосфатов аммония начали использовать более дешевые фосфаты аммония, в частности моноаммонийфосфат. Следует отметить, что основные трудности при получении и применении суспензий ЖКУ – рост кристаллов и осаждение твердых частиц, что не позволяет

повысить концентрацию питательных компонентов, к тому же это приводит к изменению состава продукта, а в некоторых случаях – к образованию плотного осадка.

Для предотвращения таких негативных явлений используют суспендирующий агент, например, коллоидную глину, которая способствует гелеобразованию в водной системе, увеличивает вязкость системы и задерживает или предотвращает рост кристаллов и осаждение твердых частиц. В качестве суспендирующих агентов в производстве NP- и NPK-суспензий применяют волокнистые глины (бентонит и аттапульгит, аэросил и специально изготовленные суспендирующие составы на основе бентонитовых глин). Так, в суспензионных ЖКУ повышения содержания питательных веществ (до 50%) можно достичь путем введения 1-3% коллоидальной аттапульгитовой глины. Для приготовления 1 т удобрения расходуется 9-22 кг сухой глины. Рекомендуются 28%-ная суспензия глины в чистом виде, в которую вначале вводят раствор ЖКУ, например, 10:34:0, а затем мочевины и нитрат аммония, в последнюю очередь – калий хлористый.

Преимуществом суспензий является также возможность использования малорастворимых материалов в качестве источников питательных элементов (двойной и простой суперфосфаты), т.е. расширение сырьевой базы для производства ЖКУ, не применяя суспендирующую глину. Академик АН Узбекистана М.Н.Набиев с сотрудниками при разработке способов получения сложных удобрений на основе азотно-кислотного разложения фосфатного сырья – апатитового концентрата предложил метод производства суспензированных жидких удобрений, называемых СУМ-Ж-5 [5]. Эти удобрения представляют собой сильновзмученную пульпу после взаимодействия HNO_3 и фосфатного сырья, аммонизированную до рН 1. Сумма питательных веществ около 22% (азот и фосфор без калия), основная часть азота представлена нитрат-ионом. Плотность удобрения 1,5-1,7 г/см³, а вязкость 100-150 сПз. Физические свойства суспензий удовлетворительные без добавления глины. Но суспензия обладает высокой корродирующей активностью.

В настоящее время на АО «Самаркандкимё» функционирует опытно-промышленная установка по получению жидкой суспензированной фосфорсодержащей селитры марки А (7-9% N, 7-9% P₂O₅, 7-9% CaO) и Б (13-16% N, 4-6% P₂O₅, 11-14% CaO_{водн.}). Технология состоит из следующих стадий: разложение рядовой фосфоритовой муки (17-18% P₂O₅) азотной кислотой, выпарка нитрофосфатной пульпы и смешение последней с концентрированным раствором нитрата аммония. Данное жидкое суспензированное удобрение рекомендуется использовать в качестве основного удобрения и для внекорневого питания растений [6]. Однако концентрация суспензий низкая, к тому же в продукте основное количество фосфора находится в цитратнорастворимой форме.

Поэтому производство суспензированных ЖКУ целесообразно осуществить на базе фосфорной кислоты. Но высокая стоимость концентрированных растворов ЖКУ определяется необходимостью использования дорогостоящего сырья – суперфосфорной или дополнительно очищенной фосфорной кислоты, которые в Узбекистане отсутствуют. Один из основных путей удешевления производства суспензий – вместо дорогостоящей суперфосфорной кислоты применение стандартной экстракционной фосфорной кислоты.

У нас имеется отлаженное производство экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) и аммофоса. ЭФК, получаемая дигидратным способом на АО «Аммофос-Максам», содержит (вес.%) 18,69 P₂O₅; 0,29 CaO; 0,64 MgO; 0,73 Al₂O₃; 0,46 Fe₂O₃; 2,72 SO₃; 1,02 F; 0,093 Cl. Аммофос, получаемый из неё, содержит 10% N и 46% P₂O₅.

Целью настоящей работы явилось получение на основе слабой ЭФК жидких суспензированных азотнофосфорных удобрений, где определены их состав и некоторые свойства (степень осветления в зависимости от времени хранения, плотность, вязкость).

В опытах использовали ЭФК состава: 17,17% P_2O_5 , 2,2% SO_3 , 0,16% Ca, 0,22% Mg, 0,39% Fe_2O_3 и 0,53% Al_2O_3 . Следует отметить, что в технических условиях на экстракционную фосфорную кислоту [7] регламентированы только нижний предел концентрации P_2O_5 , содержание сульфатной серы и твердого осадка. Кроме сульфатной серы, в кислоте содержатся растворенные ионы железа, алюминия, кальция, магния и фтора. Твердый осадок может содержать сульфаты кальция, выпадающие при охлаждении кислоты, фосфаты железа и алюминия $(Fe, Al)_3(H_3O)H_8(PO_4)_6 \cdot 6H_2O$, кремнефториды Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 , $NaKSiF_6$, чухровит $CaSO_4 \cdot AlSiF_{13} \cdot 10H_2O$, ральстонит $(Ca, Mg)NaAlF_6 \cdot 2H_2O$ [8]. Во время аммонизации примеси, содержащиеся в осадке кислоты, переходят в раствор и реагируют с NH_3 [9].

Процесс нейтрализации ЭФК осуществляли газообразным аммиаком в специальном реакторе при интенсивном перемешивании до значения pH от 3,54 до 6,56. Измерение величины pH аммонизированных пульп проводили с помощью иономера марки И-130М. После аммонизации полученные продукты анализировали на содержание различных компонентов в них: P_2O_5 общего, усвояемого и водорастворимого, CaO, MgO, SO_3 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 по известным методикам [10]. Различные формы фосфора опеределались фотометрическим методом по желтому ванадиево-молибденовому комплексу с использованием фотоколориметра КФК-3 при длине волны 440 нм. Усвояемые формы P_2O_5 определяли по растворимости как в 2 %-ной лимонной кислоте, так и в 0,2 М растворе трилона Б.

Определение кальция и магния проводили объемным комплексонометрическим методом путем титрования трилоном Б в присутствии индикаторов флуорексона и хром темно-синего. Содержание азота в продуктах определяли по Къельдалю – отгонкой аммиака в щелочной среде со сплавом Дебарда с последующим титрованием [11], SO_3^{2-} -ион весовым - осаждением в виде сульфата бария. Анализ на Al_2O_3 и Fe_2O_3 проводили комплексонометрическим методом.

Плотность аммонизированных пульп устанавливали пикнометрическим методом, кинематическую вязкость - с помощью стеклянного капиллярного вискозиметра ВПЖ-2. Результаты приведены в табл. 1 и на рисунках 1, 2.

Таблица 1

Химический состав жидких азотнофосфорных удобрений на основе аммонизации экстракционной фосфорной кислоты

Значение pH	Химический состав жидких удобрений, %										$\frac{P_2O_{5\text{усв}}}{P_2O_{5\text{общ}}}$ по лим. к-те, %	$\frac{P_2O_{5\text{усв}}}{P_2O_{5\text{общ}}}$ по тр. Б, %	$\frac{P_2O_{5\text{вод}}}{P_2O_{5\text{общ}}}$ %
	$N_{\text{общ}}$	$P_2O_{5\text{общ}}$	$P_2O_{5\text{усв.}}$ по лим. к-те	$P_2O_{5\text{усв.}}$ по тр. Б	$P_2O_{5\text{вод}}$	CaO	MgO	SO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3			
3,54	3,32	16,22	16,00	15,91	15,75	0,15	0,21	2,08	0,37	0,50	98,64	98,09	97,10
3,86	3,70	16,28	16,04	15,99	15,55	0,15	0,21	2,08	0,37	0,50	98,52	98,22	95,52
4,26	4,06	16,51	16,25	16,24	15,45	0,15	0,21	2,11	0,38	0,51	98,43	98,36	93,58
4,51	4,46	16,19	15,96	15,93	15,24	0,15	0,21	2,07	0,37	0,50	98,58	98,39	94,13
4,95	4,87	16,41	16,27	16,22	15,08	0,15	0,21	2,10	0,37	0,51	99,15	98,84	91,89
5,53	5,22	16,00	15,91	15,90	14,61	0,15	0,20	2,05	0,36	0,49	99,44	99,38	91,31
6,07	5,33	16,02	15,83	15,81	15,03	0,15	0,20	2,05	0,36	0,49	98,81	98,69	93,82
6,56	6,29	16,06	15,92	15,91	14,80	0,15	0,20	2,06	0,36	0,49	99,13	99,07	92,15

Показано, что с повышением pH фосфорнокислотной пульпы с 3,54 до 6,56 содержание N увеличивается с 3,32 до 6,29%, при этом содержание $P_2O_{5\text{общ}}$ снижается с 16,22 до 16,06%. Тогда как $P_2O_{5\text{водн.}} : P_2O_{5\text{общ}}$ находится в пределах 91,31-97,10%, $P_2O_{5\text{усв.}} : P_2O_{5\text{общ}}$ – 98,43-99,44 и 98,09-99,38% по 2 %-ной лимонной кислоте и 0,2 М трилона Б, соответственно [12].

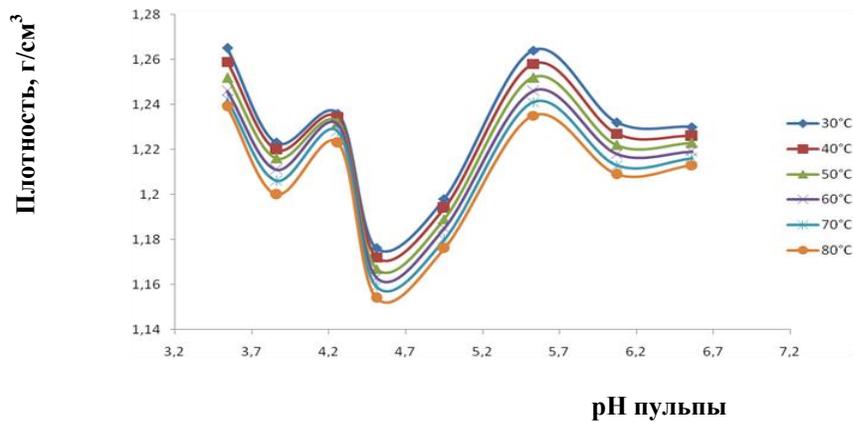


Рис. 1. Зависимость плотности аммонизированных фосфорнокислотных пульп от pH и температуры.

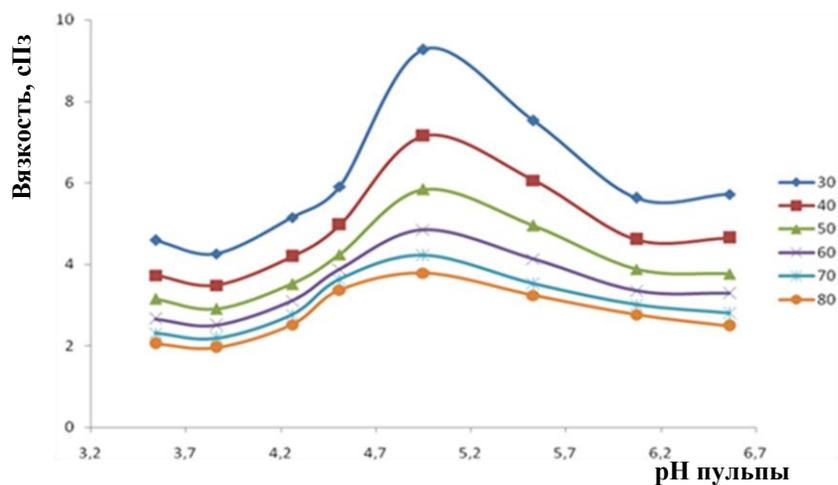


Рис. 2. Зависимость вязкости аммонизированных фосфорнокислотных пульп от pH и температуры.

Из рис. 1 видно, что при 30°C с повышением pH с 3,54 до 6,56 плотность пульпы уменьшается с 1,265 до 1,230; при 50°C с 1,252 до 1,223 и при 80°C с 1,239 до 1,213 г/см³. Вязкость пульпы, наоборот, возрастает с 4,59 до 5,72; с 3,15 до 3,77 и с 2,06 до 2,49 сПз (рис. 2). Трудно объяснить синусоидальный характер изменения плотности и вязкости аммонизированных фосфорнокислотных пульп в зависимости от pH. Для этого нужно знать, какие соединения образуются и выпадают в твердую фазу при аммонизации ЭФК. Такие сведения для ЭФК из фосфоритов Центральных Кызылкумов в литературе отсутствуют. Здесь уместно привести результаты определения твердых фаз, образующихся при аммонизации от pH 2,5 до 8,0 ЭФК из фосфоритов Каратау [8, 9].

ЭФК из фосфоритов Каратау содержит (вес. %): 20,3 P₂O₅; 0,24 CaO; 2,72 MgO; 1,04 Al₂O₃; 1,02 Fe₂O₃; 2,1 SO₃; 1,72 F. Как видим состав этой кислоты близок составу ЭФК из фосфоритов Центральных Кызылкумов. Поэтому аммонизация этих кислот до высоких значений pH может давать сопоставимые результаты. Ниже мы приводим перечень химических соединений, образование которых возможно при нейтрализации аммиаком ЭФК из фосфоритов Каратау с различным составом и содержанием примесей [13].

Так, при аммонизации экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау до pH примерно 2,5 образуются соединения, хорошо растворимые в воде NH₄H₂PO₄, NH₄HSO₄·NH₄H₂PO₄, (NH₄)₂SiF₆, и цитратнорастворимые комплексные фосфаты железа и алюминия (Fe, Al)₃NH₄H₈(PO₄)₆·6H₂O, (Fe, Al)NH₄HPO₄F₂ и Mg(Fe, Al)NH₄(HPO₄)₂F₂. Первая

комплексная соль хорошо кристаллизуется, легко фильтруется и отделяется. Вторая аморфна, образует коллоидные неотстаивающиеся и плохо фильтрующиеся осадки. Наименее растворимое соединение $Mg(Fe, Al)NH_4(HPO_4)_2F_2$ образуется в магнийсодержащих кислотах и также хорошо кристаллизуется. При аммонизации до pH около 2,5 выделяются в осадок почти все ионы железа, часть алюминия, магния, фтора.

При повышении pH до 5,5 продолжается образование $NH_4H_2PO_4$, комплексные фосфаты железа и алюминия преобразуются в $Mg(Fe, Al)(NH_4)_2(HPO_4)_2F_3$, $(Fe, Al)NH_4(PO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$, $(Fe, Al)NH_4HPO_4F_2$, выпадают двузамещенные фосфаты кальция и магния, фторид-фосфат магния, осажденный гидроксилпатит, образуется неустойчивый в водном растворе промежуточный фосфат магния $Mg_3(NH_4)_2(HPO_4)_4 \cdot 8H_2O$, который разлагается с образованием $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$. Все фосфаты, кроме гидроксилпатита, цитратнорастворимы.

Нейтрализация до значения pH 8 приводит к образованию $(NH_4)_2HPO_4$. Комплексные соединения железа и алюминия переходят в неусвояемые фосфаты $(Fe, Al)_2NH_4(PO_4)_2OH \cdot 2H_2O$, $(Fe, Al)(NH_4)_2(HPO_4)_2F$, соединения $MgHPO_4$ и $Mg_3(NH_4)_2(HPO_4)_4 \cdot 8H_2O$ переходят в мертелит $Mg(NH_4)_2(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O$, который разлагается с образованием $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$. Взаимодействие магнийаммонийфосфата с диаммонийфосфатом приводит к образованию $Mg(NH_4)_2(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и потере аммиака за счет разложения $(NH_4)_3PO_4$.

Нейтрализация ЭФК в присутствии фторида или кремнефторида аммония может привести к образованию ряда фторидов железа, алюминия, кальция и магния. В отсутствие фторидов и кремнефторидов аммония образуются гидроксиды.

Изменение качественного и количественного составов твердой фазы с изменением значения pH неизбежно должно сказаться и на изменении вязкости и плотности пульпы, что мы и наблюдаем на рис. 1 и 2. При pH 3,8 и выше мы имеем первый экстремум уменьшения вязкости и плотности пульпы, что можно объяснить растворением части примесной твердой фазы в начальный момент аммонизации. Повышение pH до 4,5 и выше приводит к увеличению содержания P_2O_5 , N и SO_3 в осадках. При таком значении pH имеется второй экстремум. При этом наблюдается частичный переход этих компонентов в жидкую фазу, что связано, во-первых, с увеличением растворимости в системе $P_2O_5-NH_3-H_2O$ и, во-вторых, с возможностью конверсии сульфата кальция в $CaHPO_4$ и $(NH_4)_2SO_4$, что приводит к переходу в раствор части азота и оксида серы [14]. Третий экстремум наблюдается в районе pH 6,2 и выше. Он, по-видимому, связан с наблюдающимся преобразованием комплексных соединений железа, алюминия и магния. Но в любом случае они находятся в жидкотекучем состоянии.

Известно, что в ЖКУ происходит расслоение на прозрачные жидкие и густые твердые фазы из-за увеличения роста кристаллов пересыщенной суспензии, что создает трудности при их транспортировке, хранении и внесении в почву. В этой связи была изучена степень осветления ЖКУ при комнатной температуре в зависимости от продолжительности хранения (в течение 72 часов).

Установлено (табл. 2), что при отстаивании аммонизированных пульп в течение 48 часов наблюдается интенсивное выпадение твердых осадков, а при дальнейшем выдерживании до 72 часов степень осветления имеет прямолинейный характер. Так, если при значении pH 3,54 и выдержке пульпы в течение 2 часов степень осветления составляет 4,9%, то после 48 часов она возрастает до 44,2%. При pH 6,56 этот показатель меняется с 5,8 до 37,5% соответственно.

Одним из кардинальных способов, предохраняющих пересыщенный раствор от выпадения твердой фазы является введение в раствор стабилизирующих добавок коллоидной глины, что, в свою очередь, позволяет повысить сумму питательных веществ в ЖКУ.

Таблица 2

Степень осветления через промежуток времени ЖКУ на основе аммонизированной экстракционной фосфорной кислоты (%)

рН пульпы	Продолжительность выдерживания пульпы, ч.												
	1	2	3	4	5	8	23	24	28	48	54	60	72
3,54	3,9	4,9	5,0	5,8	7,7	15,4	36,5	36,5	38,5	44,2	44,2	44,2	44,2
3,86	5,8	8,7	13,5	17,3	21,2	38,5	49,0	50,0	51,9	51,9	51,9	51,9	51,9
4,26	3,9	5,8	6,3	8,7	11,5	26,9	42,3	43,3	44,2	46,2	46,2	46,2	46,2
4,51	3,7	5,6	6,0	8,1	9,7	19,3	34,4	36,3	37,3	45,3	45,3	45,3	45,3
4,95	3,5	4,9	5,8	7,7	9,5	20,2	42,0	42,0	42,3	44,2	44,2	44,2	44,2
5,53	3,9	4,7	5,6	8,5	9,2	19,6	37,5	38,5	38,5	39,4	39,4	39,4	39,4
6,07	3,6	3,9	4,3	8,0	9,0	18,3	38,1	38,8	37,9	38,2	38,2	38,4	38,4
6,56	3,9	5,8	7,7	10,6	13,5	19,2	33,7	34,6	34,6	37,5	37,5	37,5	37,5

Бентонитовая глина представляет собой сложный минерал, состав которого определяется содержанием в глине монтмориллонита, имеющего формулу $(K, Na)_x (Mg, Fe, Al)_2 (Si_4O_{10}) \cdot (OH)_2 \cdot nH_2O$, где кремний может замещаться различными катионами (алюминием, цинком, магнием, кальцием, натрием, калием и др.). Бентониты бывают щелочные (натриевые или кальциево-натриевые) и щелочноземельные (кальциевые, магниевые-кальциевые, кальциево-магниевые), различия и свойства которых определяются присутствием в межслоевых промежутках кристаллической решетки монтмориллонита обменных катионов щелочных и (или) щелочноземельных материалов в различных соотношениях. Щелочные бентониты в воде разбухают, переходят в гелеобразное состояние и образуют устойчивую суспензию, а щелочноземельные - распадаются на мелкие, быстро оседающие частицы. Щелочные бентониты встречаются в немногих месторождениях, в то время как щелочноземельные распространены широко.

За рубежом бентониты и препараты из них применяют в земледелии: как наполнители пестицидов для борьбы с вредителями сельхозрастений; добавки в песчаные и другие малоплодородные почвы для улучшения их агрохимических свойств; разбавители и аккумуляторы минеральных удобрений – для уменьшения их вредного воздействия на почвенные биоценозы, для предупреждения загрязнения грунтовых вод минеральными солями; при производстве жидких комплексных удобрений в качестве суспензирующих и стабилизирующих средств [15].

Бентониты относятся к числу наиболее распространенных агрогуд Узбекистана. На территории выявлено около 200 месторождений и проявлений бентонитовых глин с запасами более 2 млрд. тонн [16].

В качестве добавок-модификаторов к ЖКУ были выбраны образцы бентонитовых глин Каттакурганского (Самаркандская область) и Навбахорского (Навоийская область) месторождений, химический и дисперсный состав которых приведен в табл. 3 и 4 соответственно. Из Навбахорского месторождения взят бентонит марки ППД (карбонатно-пальгорскитовый). В настоящее время они разрабатываются в промышленном масштабе (ГОСТ 25795-83).

Результаты рентгенографии показали, что основными глинистыми минералами бентонитовых глин являются монтмориллонит, каолинит, пальгорскит, гидрослюда и хлорит. Кроме них присутствуют кальцит, кварц, калиевый полевой шпат, барит и др.

Определены физико-механические свойства (дисперсный состав, влажность, насыпная плотность, угол откоса, текучесть, рН, гигроскопичность, влагоемкость) бентонитовых глин. Эти свойства образцов бентонитовой глины определены по методикам, описанным в [17, 18]. Перед определением их высушивали до содержания влаги 1,5-2,0%.

Таблица 3

Химический состав образцов бентонитовых глин различных месторождений

Место-рождение	Содержание компонентов, вес. %												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	CO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	H ₂ O	ппп
Каттакурган	57,89	16,71	5,19	1,12	2,9	0,2	3,92	1,68	0,1	0,14	0,71	6,17	8,92
Навбахор	46,06	8,78	3,0	12,2	4,33	9,35	1,05	0,75	1,39	0,77	0,39	6,0	20,9

Таблица 4

Дисперсный состав образцов бентонитовых глин различных месторождений

Место-рождение	Класс крупности, мм				
	+0,315	-0,315+0,25	-0,25+0,16	-0,16+0,063	-0,063+0,05
	Выход фракции, вес. %				
Каттакурган	1,95	0,60	2,45	11,2	51,15
Навбахор	0,2	2,25	5,55	21,85	43,75

Установлено, что при влажности 1,5-2,0% свободная насыпная плотность бентонитовых глин равна для образца Каттакурган – 0,641 г/см³ и для образца Навбахор – 1,21 г/см³, а с уплотнением составляет 0,946 и 0,916 г/см³ соответственно. К числу параметров, позволяющих оценивать подвижность сыпучего материала бентонитовых глин, относится угол естественного откоса его свободной поверхности. Чем меньше угол откоса, тем большей подвижностью обладают частицы сыпучей среды. Величина угла откоса бентонитовых глин составляет для образца Каттакурган 20 градусов и для образца Навбахор – 24 градусов. Определение текучести показало, что они для всех образцов равняются 10-ти баллам. Гигроскопическая точка оказалась для образца Каттакурган – 38% и для образца Навбахор – 38,5%. Низкое их значение объясняется способностью разбухания бентонита в воде и удерживания её в большом количестве в межплоскостных пространствах. Предельная влагоемкость – 7,14-8,26%, при более высокой влажности сырьё теряет свою рассыпчатость. В связи с этим при хранении и перевозке необходимо предохранять их от увлажнения. Состав и свойства данных глин позволяют прогнозировать принципиальную возможность их применения в качестве стабилизатора в составе ЖКУ.

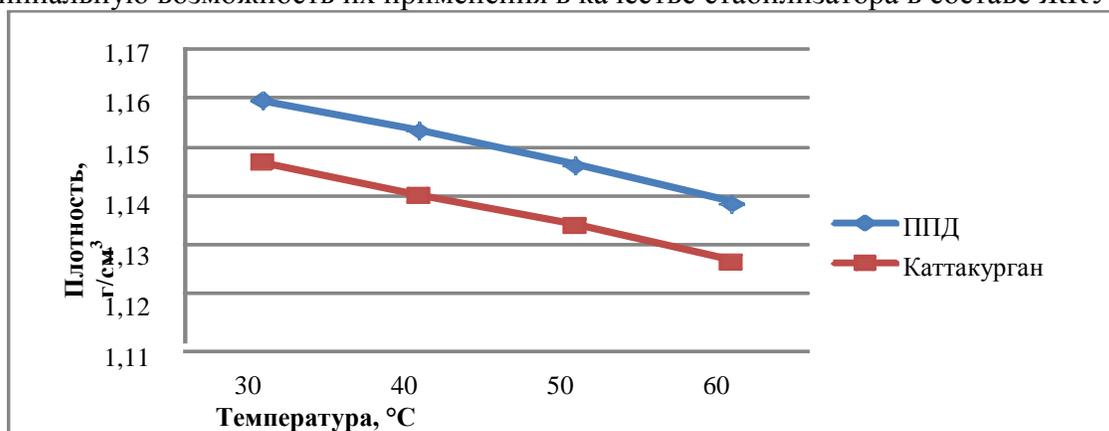


Рис. 3. Зависимость плотности 26% суспензии исходных бентонитовых глин от температуры.

Была приготовлена 26 %-ная водная суспензия бентонитовой глины и изучены её реологические свойства (рис. 3 и рис. 4). Исходная бентонитовая глина при набухании в воде распадается на частицы коллоидного размера и образует с водой устойчивую пространственную структуру. Ускорить процесс набухания и разрушения порошка глины можно путем интенсивного разрушения. Процесс приготовления глинистой суспензии таким способом носит название

гелеобразования. Из рис. 4 следует, что вязкость обеих глинистых суспензий не превышает 10 сПз, а плотность 1,16 г/см³.

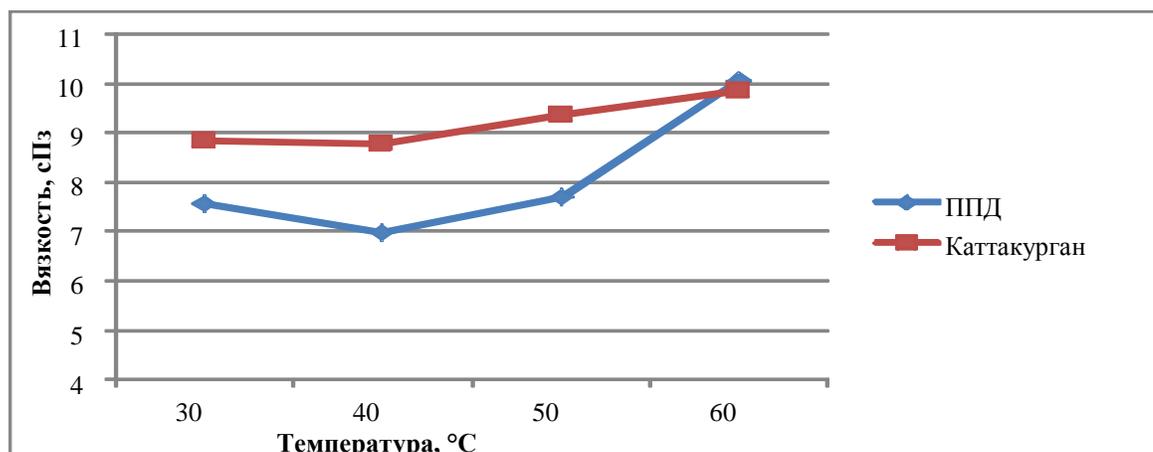


Рис. 4. Зависимость вязкости 26% суспензий исходных бентонитовых глин от температуры.

С повышением температуры плотность бентонитовой суспензий, хотя монотонно снижается, но её вязкость увеличивается, что связано с ускорением процесса гелеобразования. В аммонизированную пульпу добавили бентонитовую суспензию при массовых соотношениях аммонизированная ЭФК : Бентонитовая суспензия от 100 : 1 до 100 : 3. Была выбрана ЭФК со значениями рН = 3,54; 4,26; 4,95 и 6,07. После чего изучена степень осветления ЖКУ с добавкой бентонитовых глин вышеуказанных месторождений в зависимости от времени выдержки при 25°С. Результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5

Степень осветления через промежуток времени аммонизированных пульп с добавлением бентонитовых глин (%)

Массовое соотношение Аммонизированная ЭФК : Бентонитовая суспензия	Продолжительность выдерживания пульпы, ч.										
	1	5	23	24	25	26	27	28	48	60	72
рН = 3,54											
100:1(Навбах.)	3,3	6,1	24,6	24,7	24,7	24,8	24,8	24,8	29,7	29,7	29,7
100:2(Навбах.)	3,2	6,0	19,7	19,8	19,8	19,8	19,9	20,0	27,3	27,3	27,3
100:3(Навбах.)	2,9	5,7	16,3	16,3	16,4	16,4	16,6	16,6	25,6	25,6	25,6
100:1(Каттакур.)	2,2	5,0	20,2	20,2	20,3	20,3	20,5	20,5	25,3	25,3	25,3
100:2(Каттакур.)	2,1	4,9	18,4	18,5	18,5	18,5	18,6	18,7	23,3	23,3	23,3
100:3(Каттакур.)	1,0	3,7	15,6	15,6	15,7	15,7	15,7	15,8	22,8	22,8	22,8
рН = 4,26											
100:1(Навбах.)	2,8	5,7	21,5	21,6	21,6	21,7	21,7	21,8	26,3	26,3	26,3
100:2(Навбах.)	2,7	5,7	19,8	19,8	19,8	19,8	19,9	19,9	25,8	25,8	25,8
100:3(Навбах.)	2,2	5,2	17,4	17,5	17,5	17,5	17,6	17,7	23,3	23,3	23,3
100:1(Каттакур.)	1,9	4,5	16,9	16,9	17,0	17,0	17,0	17,0	23,4	23,4	23,4

100:2(Каттакур.)	1,8	4,3	14,7	14,7	14,7	14,7	14,8	14,8	22,7	22,67	22,7
100:3(Каттакур.)	1,0	3,8	12,7	12,8	12,8	12,8	12,9	12,9	20,2	20,2	20,2
pH = 4,95											
100:1(Навбах.)	2,1	4,9	20,1	20,1	20,2	20,2	20,2	20,3	25,4	25,4	25,4
100:2(Навбах.)	2,1	4,8	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,4	24,5	24,5	24,5
100:3(Навбах.)	1,0	3,6	17,0	17,0	17,1	17,1	17,1	17,2	22,8	22,8	22,8
100:1(Каттакур.)	1,1	3,8	16,4	16,4	16,4	16,4	16,4	16,4	22,6	22,6	22,6
100:2(Каттакур.)	1,0	3,5	14,0	14,0	14,0	14,1	14,1	14,1	21,5	21,5	21,5
100:3(Каттакур.)	0,8	3,5	12,1	12,1	12,1	12,2	12,2	12,2	20,1	20,1	20,1
pH = 6,07											
100:1(Навбах.)	1,1	4,1	18,2	18,2	18,3	18,3	18,3	18,3	23,8	23,8	23,8
100:2(Навбах.)	1,0	4,0	17,5	17,5	17,5	17,6	17,6	17,6	22,9	22,9	22,9
100:3(Навбах.)	1,0	3,8	15,8	15,8	15,8	15,8	15,8	15,8	20,5	20,5	20,5
100:1(Каттакур.)	1,0	3,9	15,4	15,4	15,4	15,5	15,5	15,5	20,6	20,6	20,6
100:2(Каттакур.)	0,6	3,3	13,2	13,2	13,3	13,3	13,3	13,3	19,6	19,6	19,6
100:3(Каттакур.)	0,5	3,0	10,9	10,9	11,0	11,0	11,1	11,1	18,1	18,1	18,1

Результаты свидетельствуют о том, что наиболее устойчивые к отстаиванию суспендированные удобрения можно получить путем применения глины Каттакурганского месторождения. Устойчивость суспендированной ЖКУ зависит от количества глиносуспензии, вводимой в дисперсную систему. Например, при pH пульпы 3,54 и добавлении 26 %-ной бентонитовой суспензии Навбахорского и Каттакурганского месторождений при соотношении Аммонизированная ЭФК : Бентонитовая суспензия = 100 : 1 степень осветления в зависимости от времени выдержки составила от 3,3 до 29,7%, от 2,2 до 25,3%, а при соотношении 100 : 3 от 2,9 до 25,6%, от 1,0 до 22,8% соответственно. Степень осветления суспендированной ЖКУ через промежуток времени 72 часов меньше в 1,48-2,19 раза, чем ЖКУ без добавки бентонитовой глины. Чем выше pH пульпы, тем меньше степень осветления суспензий. Следует подчеркнуть, что наиболее оптимальное количество суспендирующего агента равно 3 масс. %.

Таблица 6

Реологические свойства СЖКУ на основе аммонизированной ЭФК и 26% суспензии бентонитовой глины различного месторождения

Массовое соотношение АЭФК:СБГ	Плотность, г/см ³				Вязкость, сПз			
	Температура, °С							
	30	40	50	60	30	40	50	60
Аммонизированная ЭФК pH = 3,54 и бентонит марки ППД								
100:1	1,1455	1,1403	1,1331	1,1259	5,19	4,25	3,61	3,23
100:2	1,1745	1,1682	1,1612	1,1543	5,64	4,63	3,99	3,69
100:3	1,2234	1,2175	1,2113	1,2062	6,12	5,13	4,36	4,12
Аммонизированная ЭФК pH = 3,54 и бентонит Каттакурган								
100:1	1,1262	1,1213	1,1154	1,1075	4,77	3,95	3,36	2,97
100:2	1,1656	1,1592	1,1524	1,1456	5,46	4,48	3,82	3,45
100:3	1,1944	1,1885	1,183	1,177	5,89	4,94	4,19	3,88
Аммонизированная ЭФК pH = 4,26 и бентонит марки ППД								

100:1	1,1556	1,1503	1,1421	1,1339	5,23	4,01	3,48	3,12
100:2	1,1764	1,1701	1,1623	1,1541	5,65	4,56	3,97	3,65
100:3	1,2218	1,2172	1,2113	1,2058	6,13	4,99	4,34	3,99
Аммонизированная ЭФК pH = 4,26 и бентонит Каттакурган								
100:1	1,1358	1,1272	1,1184	1,1103	4,80	3,82	3,26	2,97
100:2	1,1655	1,1602	1,1523	1,1434	5,41	4,21	3,66	3,39
100:3	1,1961	1,1918	1,1869	1,1787	5,89	4,72	4,14	3,75
Аммонизированная ЭФК pH 4,95 и бентонит марки ППД								
100:1	1,1715	1,1642	1,1585	1,1527	6,07	4,94	4,18	3,65
100:2	1,1783	1,1725	1,1671	1,1607	6,31	5,17	4,47	3,90
100:3	1,1903	1,1845	1,1788	1,1731	6,84	5,61	4,88	4,25
Аммонизированная ЭФК pH = 4,95 и бентонит Каттакурган								
100:1	1,1589	1,1546	1,1515	1,1472	5,03	4,15	3,47	3,21
100:2	1,1742	1,1681	1,1619	1,1554	5,72	4,63	3,95	3,54
100:3	1,1856	1,1794	1,1747	1,1694	6,52	5,38	4,62	4,07
Аммонизированная ЭФК pH = 6,07 и бентонит марки ППД								
100:1	1,1936	1,1882	1,1823	1,1765	7,46	6,01	4,96	4,17
100:2	1,2272	1,2226	1,2154	1,2091	7,87	6,48	5,31	4,42
100:3	1,2851	1,2747	1,2685	1,2623	8,64	7,04	5,84	5,19
Аммонизированная ЭФК pH = 6,07 и бентонит Каттакурган								
100:1	1,1715	1,1632	1,1579	1,1516	5,94	4,89	4,03	3,25
100:2	1,2139	1,2081	1,2016	1,1943	6,47	5,27	4,42	3,71
100:3	1,2597	1,2535	1,2478	1,2417	6,91	5,62	4,67	3,98

Для осуществления контроля и автоматизации производства СЖКУ и определения приемлемых условий хранения и внесения удобрений в почву необходимы сведения по реологическим свойствам последних.

Исходя из этого, плотность и вязкость СЖКУ с добавкой бентонитовых суспензий определяли в интервале температур 30-60°C в соответствии известными методами. Результаты сведены в табл. 6.

Результаты показывают, что с увеличением температуры от 30 до 60°C вязкость СЖКУ снижается в 1,5-1,8 раза. С повышением pH раствора и концентрации питательных компонентов вязкость СЖКУ возрастает, что, очевидно, связано с уменьшением доли свободной воды. Например, при 30°C увеличение pH от 3,54 до 6,07 приводит к повышению вязкости жидких удобрений на основе ЭФК с бентонитами Навбахорского и Каттакурганского месторождений от 5,19 до 8,64 и от 4,77 до 6,91сПз, соответственно.

Плотность СЖКУ возрастает с увеличением pH раствора и концентрации полезных компонентов и снижается с повышением температуры. При АЭФК : СБГ = 100:1 и pH=3,54 с повышением температуры плотность снижается от 1,1455 до 1,1259 г/см³, от 1,1262 до 1,1075г/см³, соответственно для бентонитовых глин Навбахорского и Каттакурганского месторождений. При этой же температуре с повышением pH раствора до 6,07 плотность ЖСКУ возрастает до 1,1936 и 1,1715г/см³, соответственно.

Таким образом, низкоконцентрированная экстракционная фосфорная кислота из мытого обожженного фосфоконцентрата вполне пригодна для получения жидких суспендированных комплексных удобрений. С целью повышения концентрации питательных элементов в качестве азотного компонента рекомендуется применять аммиачную селитру, карбамид, а в качестве калийного компонента – хлористый калий.

Одной из проблем получения концентрированных ЖКУ могут стать ограниченная растворимость солей калия в жидком продукте. При повышенном содержании калия происходит образование кристаллов нитрата калия (из-за реакции хлористого калия в растворе с нитратом аммония). Для решения проблемы можно использовать растворы КАС (карбамидо-аммиачная смесь) с повышенным содержанием карбамида и высококачественные калийные соли. Так, при добавлении КАС в суспензию образуется большое количество очень мелких кристаллов KNO_3 , при этом их рост затрудняется и таким образом KNO_3 остается во взвешенном состоянии. ЖКУ могут использоваться с высоким экономическим эффектом для внесения с оросительной водой, в том числе и в садах, ягодниках, виноградниках и под другие культуры.

References:

1. Permitina G.V., Polievktova E'.G., Ryabchenko I.K., YAvtushenko V.E., Malahova N.N., Lembrikov V.M. Proizvodstvo jidkikh i suspendirovanny'h kompleksny'h udobreniy. / Obzornaya informaciya. Seriya «Zemledelie, himizaciya i melioraciya». - Moskva: VNIITE`ISH, 1979. - 52 s.
2. TU 113-03-27-52-83. Udobreniya jidkie azotny'e (KAS).
3. Bowen H., Ferguson J., Pierce W. Agriculture Food Chemistry. // 1956. Vol. 4. - №4.
4. TU 6-08-414-78. Jidkie kompleksny'e udobreniya
5. Nabiev M.N. Azotnokislottayaya pererabotka fosfatov. V 2-h tomah. Tashkent, Izd-vo FAN UzSSR, 1976. - 820 s.
6. Sobirov M.M. Razrabotka tehnologii polucheniya kompleksnogo suspendirovannogo azotno-fosforno-kaliynogo udobreniya, obladayusch'ego insekticidnoy aktivnost': Avtoref. diss. ... doktora filosofii (PhD). - Tashkent: IONH AN RUz, 2017. - 45 s.
7. TU 6-08-342-76. Kislota fosfornaya e`kstrakcionnaya.
8. Portnova N.L., Klenickiy A.I., Kononov A.V. Reakcii, protekayusch'ie pri ammonizacii e`kstrakcionnoy fosfornoj kisloty' // NIUIF, Moskva, 1979g, 9 str. Dep. V ONIITE`HIM, g.CHERkassy', № 3275/79.
9. Kononov A.V., Trutneva N.V., Leneva Z.L., Evdokimova L.M. Kolichestvo i sostav tverdoy fazy', obrazuyusch'eysya pri ammonizacii e`kstrakcionnoy fosfornoj kisloty' iz ryadovy'h rud basseyna Karatau v intervale izmeneniya rN 1,3-2,5 // Him. prom. - 1983.- № 7. - S.417-419.
10. Metody' analiza fosfatnogo sy'r'ya, fosforny'h i kompleksny'h udobreniy, kormovy'h fosfatov / M.M.Vinnik, L.N.Erbanova, P.M.Zaycev i dr. - M.: Himiya, 1975. - 218 s.
11. GOST 30181.4-94. Mineral'ny'e udobreniya. Metod opredeleniya summarnoy massovoy doli azota, soderjasch'egosya v slojny'h udobreniyah i sel'trah v ammoniynoy i nitratnoy formah (metod Devarda).
12. Nomozov SH.YU., Alimov U.K., Jumanova M.O., Namazov SH.S. Poluchenie jidkikh azotnofosforny'h udobreniy na osnove e`kstrakcionnoy fosfornoj kisloty' iz fosforitov Central'ny'h Ky'zy'lkumov. // Vestnik nacional'nogo universiteta Uzbekistana (NUUz). - Tashkent, 2017. - №3/2 (estestvenny'e nauki). - S. 438-440.
13. Kononov A.V., Sterlin V.N., Evdokimova L.I. Osnovy' tehnologii kompleksny'h udobreniy. M.: Himiya, 1988. - 320 s.
14. Maslennikov B.M., Konyuhova E.B., Podlesskaya A.V., Lene'va Z.L., Soklakov A.I. Issledovanie fazovogo sostava ammofosa iz fosforitov Karatau. // Dep. v otdelenii NIITE`Him (g. CHERkassy') №548-75 dep.
15. Sabitov A.A., Kisile'v G.I., Teterin A.N. Bentonit' - dlya sel'skogo hozyaystva // Himizaciya sel'skogo hozyaystva. - 1990. - №5. - S.46-48.
16. Avliyakov A., Tungushova D., Slesare'va L.S. Primenenie agrorud pod hlochatnik // Sel'skoe hozyaystvo Uzbekistana. - 2003. - № 9. - S.15.
17. Pozin M.E., Kopy'lev B.A., Tumarkina E.S., Bel'chenko G.V. Rukovodstvo k prakticheskim zanyatiyam po tehnologii neorganicheskikh vesh'estv. - L.: Goshimizdat, 1963. - 376 s.
18. Pestov N.E. Fiziko-himicheskie svoystva zernisty'h i poroshkoobrazny'h himicheskikh produktov. - M.: AN SSSR, 1947. - 239 s.

*Номозов Шухрат Юлдашали угли, докторант Института общей и неорганической химии АН РУз,
Тел.: (+99891) 140-41-36, E-mail: shuhratjon.nomozov@mail.ru;*

Алимов Умар Кадырбергенович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института общей и неорганической химии АН РУз, Тел.: (+99893) 578-05-74, E-mail: umaralimov@mail.ru;

*Намазов Шафоат Саттарович - доктор технических наук, профессор, академик, заслуженный изобретатель и рационализатор РУз, зав. лабораторией фосфорных удобрений ИОНХ АН РУз,
Тел.: (+99891) 162-38-46, E-mail: igic@rambler.ru;*

*Сейтназаров Атаназар Рейпназарович - доктор технических наук, главный научный сотрудник ИОНХ АН РУз
Тел.: (+99894) 611-645-45, E-mail: atanazar77@mail.ru.*