

ПОЛУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ УДОБРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ФОСФАТ- И МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ

© О. Б. Дормешкин, А. Н. Гаврилюк, И. В. Войтов

Белорусский государственный технологический университет,
246006, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, д. 13-а
E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Поступила в Редакцию 19 апреля 2024 г.
После доработки 23 декабря 2024 г.
Принята к публикации 23 декабря 2024 г.

Изучен минералогический состав комплексных NPK(Mg) удобрений с использованием в качестве фосфорсодержащего компонента аммонизированного суперфосфата и аммофоса в зависимости от способов смешения исходных реагентов и видов магнийсодержащего сырья, а также конверсионных процессов, протекающих при их получении. В качестве источника магния использованы наиболее распространенные виды магнийсодержащего сырья: сульфат магния, каустический магнезит, мука известняковая (доломит). Как установлено с использованием методов химического и рентгенофазового анализа, минералогический состав удобрений, полученных методом сухого тукосмешения при использовании в качестве магнийсодержащего компонента магнезита и доломита, соответствует составу исходных компонентов смеси, тогда как дополнительное частичное введение жидкой фазы на стадии гранулирования тукосмесей сопровождается протеканием целого ряда конверсионных процессов, приводящих к образованию новых магнийсодержащих фаз в случае использования всех видов магнийсодержащего сырья. Характер конверсионных процессов и фазовый состав конечных продуктов существенно различаются в зависимости от вида исходного магнийсодержащего компонента и применяемого фосфорсодержащего компонента (суперфосфата либо аммофоса). Рассмотрен возможный механизм химических процессов, приводящих к образованию новых магнийсодержащих фаз.

Ключевые слова: магний; комплексные удобрения; тукосмешение; минералогический состав; конверсия
DOI: 10.31857/S004446182409007X; EDN: IYJKWP

Внесение азотных, фосфорных и калийных удобрений, как правило, усиливает потребность растений в магнии. Среди перспективных направлений развития производства минеральных удобрений большое внимание уделяется расширению производства и разработке новых способов получения магнийсодержащих комплексных удобрений. На основании многочисленных агрохимических исследований доказано, что

наиболее целесообразно применение комплексных магнийсодержащих удобрений — двух-, трех-, четырехкомпонентных (магниево-фосфаты, магний-аммонийфосфаты, бесхлорные калийно-магниево-соли и др.).¹ По данным исследований [1] введение магний-

¹ <https://agrohimija24.ru/kompleksnye-udobreniya/2124-effektivnost-magnijsoderzhaschih-udobreniy>

содержащих добавок в состав комплексных удобрений наряду с увеличением урожайности сельскохозяйственных культур на фоне NPK улучшает основные механические и физико-механические свойства удобрений. Как показал маркетинговый анализ, спектр производимых магнийсодержащих удобрений достаточно широк и наряду с простыми магнийсодержащими удобрениями типа сульфата магния предлагаются различного типа двойные азотно-магниевые, калийно-магниевые, фосфорно-магниевые, а также полные NPK(Mg)-содержащие удобрения [2]. Предлагаются различные способы производства магнийсодержащих удобрений: с применением в качестве магнийсодержащего компонента оксида магния [3, 4], а также различных магнийсодержащих видов сырья: доломита, брусита, магнезита или их смесей [5–7]. Большинство способов производства сложных и сложно-смешанных магнийсодержащих удобрений включает разложение фосфорсодержащего сырья минеральными кислотами с последующей нейтрализацией фосфорной кислотой суспензии, введением азот-, калий- и магнийсодержащих компонентов на стадии гранулирования и сушки [2, 4, 7]. Как установлено в работе [8], при введении магнийсодержащих компонентов (карбонатов и сульфатов магния) в состав сложных и сложно-смешанных комплексных удобрений, полученных путем кислотной переработки фосфатного сырья, протекает ряд реакций обменного взаимодействия, приводящих к образованию двойных сульфатов магния-аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, гидро- и дигидрофосфатов магния $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, а также двойного гидрофосфата магния-аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При использовании в качестве исходного магнийсодержащего компонента MgSO_4 в составе продукта, кроме того, идентифицируются гидратированные формы $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В случае использования в качестве магнийсодержащего сырья для получения комплексных NPK удобрений доломита, вводимого на стадии кислотного разложения фосфатного сырья, в состав продуктов могут входить сульфаты магния $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n = 1-7$. Еще одним процессом, протекающим при получении магнийсодержащих NPK удобрений, является образование кислых фосфатов магния или двойных фосфатов аммония-магния.

Наряду со сложносмешанными комплексными удобрениями, технологии получения которых основаны на химической переработке природного фосфатного сырья либо экстракционной фосфорной кислоты, широкое применение в настоящее время находят смешанные комплексные удобрения, получаемые путем смешения готовых форм однокомпонентных

либо двухкомпонентных удобрений без дополнительного введения влаги (сухое тукосмешение) либо путем предварительного измельчения готовых форм удобрений с их последующей грануляцией в присутствии влаги (пара) и сушкой. В связи с простотой технологии, возможностью широкого варьирования состава продукта с учетом потребности конкретных сельскохозяйственных культур и почвенно-климатических особенностей применение смешанных удобрений получило особенно широкое распространение за рубежом. Технологии, лежащие в основе их производства в зарубежной технической литературе,¹ обозначают термином *bulk-blending* технологии (далее используется данный термин). Процесс получения смешанных комплексных удобрений традиционно рассматривается как процесс механического смешения, при этом минералогический состав конечного продукта соответствует составу исходных компонентов тукосмесей. Однако, как установлено авторами [9], наличие в гранулируемой смеси жидкой фазы (от 1.5 до 10% в зависимости от метода гранулирования) предопределяет протекание вторичного химического взаимодействия между хлоридом калия, азот- и фосфорсодержащими компонентами на стадиях гранулирования, сушки, хранения и транспортировки удобрений, сопровождающихся изменением их минералогического состава и физико-химических свойств (снижение прочности, возрастание слеживаемости и гигроскопичности). Можно предположить, что магнийсодержащие добавки, введенные дополнительно в состав смешанных комплексных удобрений, также окажут влияние как на механизм вторичных конверсионных процессов, так и на минералогический состав целевого продукта.

Цель работы — установление минералогического состава смешанных NPK(Mg) удобрений и вторичных конверсионных процессов, протекающих при их получении, с учетом вида магнийсодержащего сырья и применяемой технологии тукосмешения.

Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов использовали технические продукты, полупродукты промышленного производства, химические реактивы:

— технические продукты: мука известняковая (доломитовая) с суммарной массовой долей карбонатов кальция и магния не менее 80% (ОАО «Доломит»); доломит для стекольной промышленности с содержанием магния в пересчете на MgO не менее 19 мас%

¹ https://chempedia.info/info/fertilizers_bulk_blends/

(ОАО «Доломит»); порошки каустические магниевые с массовой долей MgO не менее 75%, получаемые обжигом природного магнезита Саткинского месторождения; карбамид гранулированный, массовая доля азота в пересчете на сухое вещество не менее 46.2% (ОАО «Гродно Азот»); калий хлористый галургический или флотационный — 95% KCl (60% K₂O) (ОАО «Беларуськалий»); аммонизированный суперфосфат марки 8:30 (ОАО «Гомельский химический завод»); аммофос (ОАО «Гомельский химический завод»);

— химические реактивы: аммиак водный (ос.ч., с массовой долей NH₃ 24 и 25%, АО «ЭКОС-1»), MgSO₄·7H₂O (ч., АО «Химзавод им. Карпова»).

Для проведения количественных и качественных анализов пробы жидкой и твердой фаз, отбираемые на различных стадиях, анализировали на содержание соответствующих элементов с использованием общепринятых стандартных методов. В частности, содержание различных форм фосфора определяли фотоколориметрическим методом с использованием фосфорнованадиевомолибденового комплекса.¹ Определение содержания общего азота проводили гипохлоритным методом², аммиачного азота — хлораминовым.³ Содержание магния определяли комплексонометрическим методом,⁴ калия — методом пламенной фотометрии.⁵ За результат анализа принимали среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не превышали 0.2–0.5% при доверительной вероятности $P = 0.95$.

Колориметрические определения проводили с использованием спектрофотометра SP 8001 (Metertech Inc.), пламенно-фотометрические — на фотометре пламенном автоматическом PFP7 JENWAY (Jenway Ltd). Рентгенофазовый анализ проводили с использованием рентгеновского дифрактометра D8 Advance (Bruker). Межплоскостное расстояние рассчитывали

¹ ГОСТ 20851.2–75. Удобрения минеральные. Методы определения содержания фосфора.

² ГОСТ 30181.7–94. Удобрения минеральные. Метод определения суммарной массовой доли азота в сложных удобрениях (в аммонийной и амидной формах гипохлоритным методом).

³ ГОСТ 30181.8–94. Удобрения минеральные. Метод определения массовой доли аммонийного азота в сложных удобрениях (хлораминовый метод).

⁴ ГОСТ 10398–76. Реактивы и особо чистые вещества. Комплексонометрический метод определения содержания основного вещества.

⁵ ГОСТ 20851.3–93. Удобрения минеральные. Методы определения массовой доли калия.

по закону Вульфа–Брэгга. При расшифровке рентгенограмм использовали базу данных.⁶

Определение количественного содержания отдельных фаз выполняли на основании данных анализа химического состава путем составления балансов по катионам и анионам с учетом их заряда и интенсивности пиков на рентгенограмме.

Получение смешанных NPK(Mg) магниесодержащих удобрений по bulk-blending технологии осуществляли следующими способами, моделирующими промышленные стадии процесса.

1. Сухое тукосмешение исходных веществ.
2. Смешение с добавлением воды и сушка при температуре 20–25°C.
3. Смешение с добавлением воды и сушка при 80°C.

В качестве объектов исследования выбраны широко применяемые виды комплексных NPK(Mg) удобрений, получаемые смешением аммофоса или аммонизированного суперфосфата с карбамидом, хлоридом калия и магниесодержащим соединением — сульфатом магния, магнезитом или доломитом. Расчет соотношения исходных веществ проводили исходя из получения NPK удобрений сбалансированных марок, содержащих магний в количестве 5% (в пересчете на MgO) (табл. 1).

Обсуждение результатов

По данным химического анализа (табл. 2), общее содержание фосфора в удобрениях в пересчете на P₂O₅ находится в пределах 11–17%. Отклонение от расчетного значения в большую сторону (в основном это относится к образцам, содержащим сульфат магния) связано с удалением на стадии сушки большего по сравнению с расчетным количества воды. Отклонение в меньшую сторону, как показано ниже, обусловлено образованием кристаллогидратов в результате конверсионных процессов (в основном это относится к образцам с магнезитом). Содержание P₂O₅ в образцах с доломитом близко к расчетному.

Доля водорастворимых форм фосфатов в полученных удобрениях варьируется в широких пределах (44–87% P₂O₅ от общего его количества), причем наименьшее их содержание определено в образцах удобрений на основе аммонизированного суперфосфата с добавкой магнезита. В удобрениях на основе аммофоса с добавками MgSO₄ и магнезита, высушенных при нагревании, установлено присутствие неболь-

⁶ JCPDS International Centre for Diffraction Data 2023.

Таблица 1
Рецептура приготовления магниесодержащих смешанных удобрений

Идентификационный номер образца	Состав (N:P ₂ O ₅ :K ₂ O: MgO)	Состав, г						
		аммофос	аммонизированный суперфосфат	MgSO ₄ ·7H ₂ O	магнезит	доломит	карбамид	KCl
I-1	12.9:12.9:12.9:5.0	25.8	—	31.4	—	—	21.5	21.5
I-2	17.6:17.6:17.6:5.0	35.3	—	—	6.1	—	29.08	29.2
I-3	14.3:14.3:14.3:5.0	28.6	—	—	—	24.0	23.6	23.8
II-1	10.4:10.4:10.4:5.0	—	34.6	31.4	—	—	16.7	17.3
II-2	14.2:14.2:14.2:5.0	—	47.5	—	6.1	—	22.7	23.7
II-3	11.5:11.5:11.5:5.0	—	38.4	—	—	24.0	18.4	19.2

Примечание. «—» — отсутствует.

шого количества фосфора в виде водорастворимых полифосфатов. В других образцах найденное содержание полифосфатов не превышает погрешность метода анализа и не может считаться значимым.

Общее содержание водорастворимого азота близко к содержанию P₂O₅ и находится в пределах 11–17%, в том числе аммонийного азота — 2.5–5.3%, амидного азота — 7.7–12.6%. Отклонение от расчетного значения содержания аммонийного азота в большую сторону в образцах, высушенных при нагревании, вероятно, связано с превращением амидного азота в аммонийный в результате гидролиза карбамида и участием образующегося аммиака в конверсионных процессах. Уменьшение содержания аммонийного азота в образцах с магнезитом может быть связано с образованием нерастворимых в воде двойных аммонийсодержащих фосфатов, что согласуется с более низкой долей водорастворимого P₂O₅ в этих образцах. Отклонение от расчетного значения содержания амидного азота в меньшую сторону составляет 0.1–1.1%; значимое отклонение может быть обусловлено как указанными выше причинами, так и удалением некоторого количества аммиака.

Общее содержание магния близко к расчетному. Доля водорастворимых форм магния в удобрениях, полученных с использованием MgSO₄, составляет большую часть, с использованием магнезита — изменяется в широких пределах, с использованием доломита — очень мала.

Основной кристаллической фазой аммофоса и аммонизированного суперфосфата является дигидрофосфат аммония NH₄H₂PO₄ (табл. 3; рис. 1, 2). В аммофосе присутствуют в небольшом количестве сульфат аммония (NH₄)₂SO₄ и примеси соединений Ca, Mg, Fe, Al. В состав аммонизированного суперфос-

фата кроме NH₄H₂PO₄ в заметном количестве входят кристаллогидраты сульфата кальция: CaSO₄·2H₂O, Ca(SO₄)₂·0.5H₂O и другие, сульфаты аммония-кальция разного состава, например (NH₄)₂Ca(SO₄)₂·H₂O, (NH₄)₂Ca₂(SO₄)₃, (NH₄)₂Ca₅(SO₄)₆·H₂O, возможно также присутствие примесей CaHPO₄, SiO₂.

Фазовый состав удобрений, полученных сухим смешением исходных веществ с использованием в качестве магниесодержащей добавки магнезита или доломита, соответствует составу исходных веществ (табл. 3; рис. 1, а, 2, а), т. е. при данном способе получения смешанных удобрений взаимодействие исходных компонентов с образованием новых кристаллических фаз не установлено.

В то же время в процессе сухого тукосмешения с использованием в качестве магниесодержащей добавки MgSO₄·7H₂O отмечается увлажнение смеси с образованием темной пастообразной массы, что, вероятно, обусловлено выделением части кристаллизационной воды в результате взаимодействия MgSO₄ с карбамидом с образованием продуктов с меньшим содержанием воды, чем в исходном кристаллогидрате MgSO₄·7H₂O. Для подтверждения этого MgSO₄·7H₂O смешивали с каждым из исходных компонентов удобрения по отдельности. Смеси MgSO₄ с аммофосом и (или) хлоридом калия оставались сухими, тогда как при введении карбамида смесь увлажнялась до пастообразной массы. Данный факт имеет важное технологическое значение, поскольку может являться одной из причин ухудшения физико-механических свойств продукта на стадии хранения. В литературе имеются сведения о нескольких соединениях сульфата магния с карбамидом разного состава. Так, при изучении растворимости в системах MgSO₄–CO(NH₂)₂–H₂O [10, 11]

Таблица 2
Результаты химического анализа НРК(Mg) удобрений

Показатель	Способ приготовления						
	с добавлением воды и сушка 80°C	сухое смешение	с добавлением воды и сушка 20-25°C	с добавлением воды и сушка 80°C	сухое смешение	с добавлением воды и сушка 20-25°C	с добавлением воды и сушка 80°C
НРК(Mg) удобрение на основе аммофоса							
Идентификационный номер образца	I-1-3	I-2-1	I-2-2	I-2-3	I-3-1	I-3-2	I-3-3
Состав (N:P ₂ O ₅ :K ₂ O: MgO)	12.9:12.9:12.9:5.0		17.6:17.6:17.6:5.0			14.3:14.3:14.3:5.0	
Содержание фосфора в пересчете на P ₂ O ₅ , %:							
P ₂ O ₅ вод	10.6	13.3	11.2	13.8	12.1	12.0	12.5
в том числе полифосфаты	2.6			2.3			
P ₂ O ₅ усв	11.9	14.8	14.1	15.4	12.4	12.4	12.2
P ₂ O ₅ общ	15.5	16.7	15.4	16.4	14.3	14.4	14.4
Содержание азота в пересчете на N, %:							
N(NH ₄ ⁺) _{вод}	5.3	4.9	3.6	4.3	3.7	3.7	3.7
N[CO(NH ₂) ₂] _{вод}	10.2	12.5	12.3	12.6	10.7	10.0	9.7
ΣN _{вод}	15.5	17.4	15.9	16.9	14.4	13.7	13.4
Содержание магния в пересчете на MgO, %:							
MgO _{вод}	3.1	2.3	2.4	2.7	0.5	0.8	0.3
MgO _{общ}	4.8	4.9	5.0	4.9	5.0	5.2	5.2
НРК(Mg) удобрение на основе аммонизированного суперфосфата							
Идентификационный номер образца	II-1-3	II-2-1	II-2-2	II-2-3	II-3-1	II-3-2	II-3-3
Состав (N:P ₂ O ₅ :K ₂ O: MgO)	10.4:10.4:10.4:5.0		14.2:14.2:14.2:5.0			11.5:11.5:11.5:5.0	
Содержание фосфора в пересчете на P ₂ O ₅ , %:							
P ₂ O ₅ вод	8.9	10.3	5.9	6.2	8.8	6.6	8.3
P ₂ O ₅ усв	10.3	13.0	11.8	12.3	10.7	10.5	9.6
P ₂ O ₅ общ	12.3	13.9	13.4	12.8	12.6	11.3	11.8
Содержание азота в пересчете на N, %:							
N(NH ₄ ⁺) _{вод}	4.0	3.8	2.5	3.7	2.9	2.9	2.9
N[CO(NH ₂) ₂] _{вод}	7.7	9.6	9.6	9.4	8.3	8.2	8.2
ΣN _{вод}	11.7	13.4	12.1	13.1	11.2	11.1	11.1
Содержание магния в пересчете на MgO, %:							
MgO _{вод}	4.8	0.7	1.9	0.3	0.5	1.1	0.3
MgO _{общ}	5.2	5.1	4.7	5.2	4.7	4.7	4.9

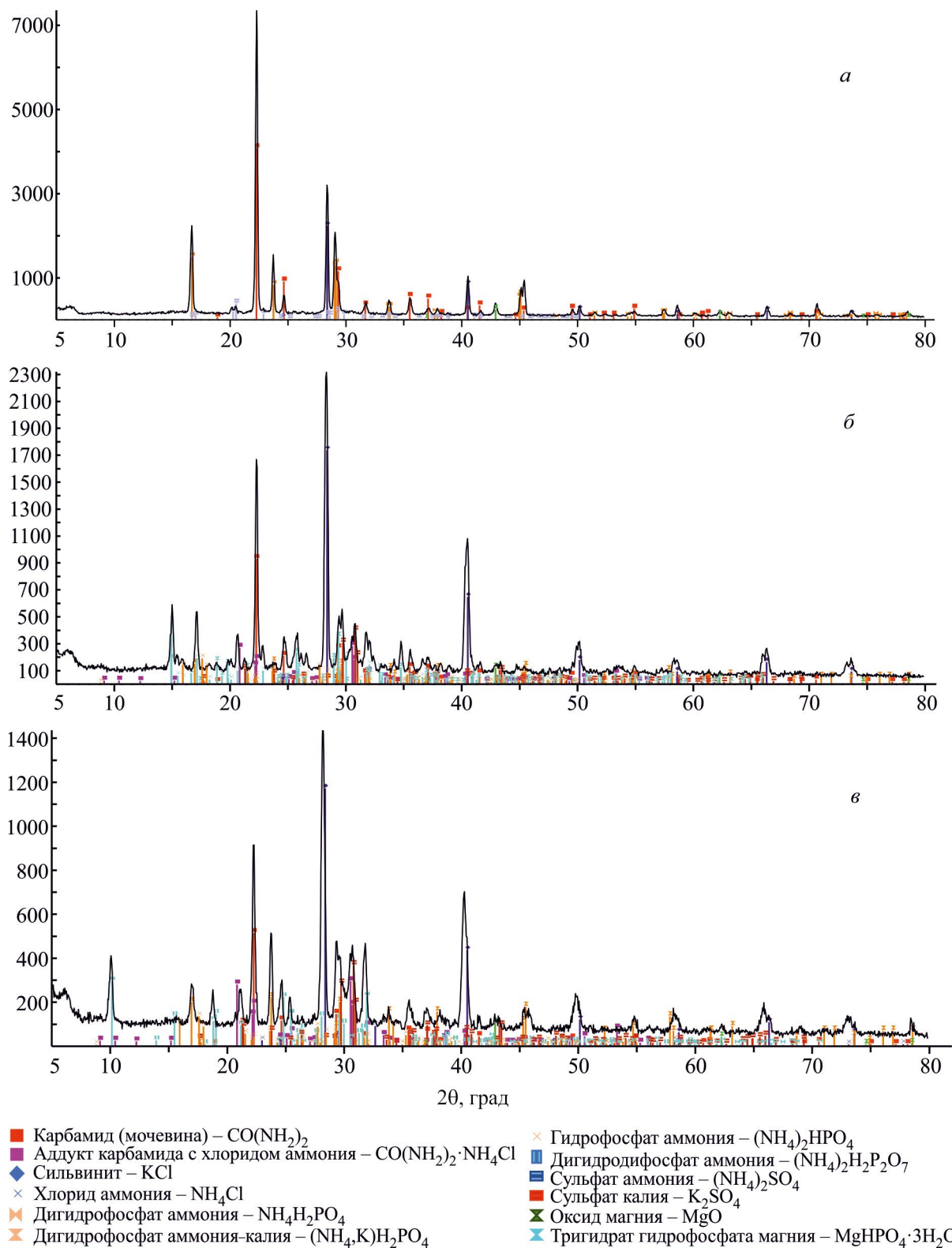


Рис. 1. Рентгенограммы NPK(Mg) удобрения состава $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}:\text{MgO} = 17.6:17.6:17.6:5.0$ на основе аммофоса с использованием магнезита.

a — сухое смешение, *б* — смешение с добавлением воды и сушка 20–25°C, *в* — смешение с добавлением воды и сушка 80°C.

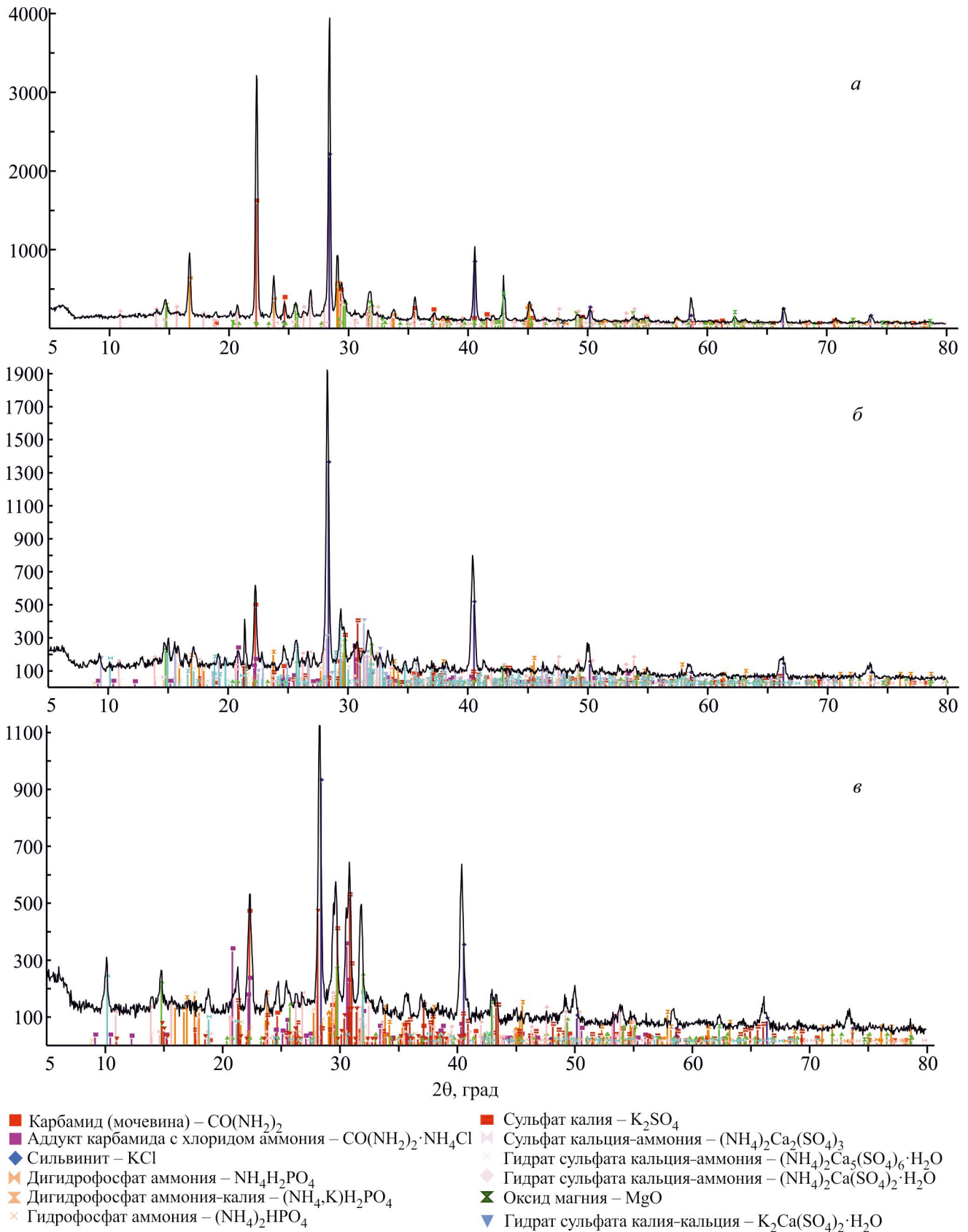


Рис. 2. Рентгенограммы NPK(Mg) удобрения состава $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}:\text{MgO} = 14.2:14.2:14.2:5.0$ на основе аммонизированного суперфосфата с использованием магнезита.

a — сухое смешение, *б* — смешение с добавлением воды и сушка 20–25°C, *в* — смешение с добавлением воды и сушка 80°C.

и $\text{MgSO}_4\text{--CO}(\text{NH}_2)_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ [12] установлено образование соединений с молярным соотношением $\text{MgSO}_4:\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{H}_2\text{O}$, равным 1:1:3, 1:4:1, 1:1:2, а также соединений с молярным соотношением $\text{MgSO}_4:\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$, равным 1:2:1:2 и 1:1:1:1. Образование в исследуемой системе жидкой фазы делает возможным протекание вторичных процессов конверсии хлорида калия с фосфатами и сульфатами, о чем свидетельствует наличие на рентгенограммах рефлексов небольшой интенсивности соответствующих продуктов (рис. 1, 2). Не исключено также взаимодействие сульфата магния с дигидрофосфатом аммония. Однако рентгенографические характеристики и ИК-спектры соединений MgSO_4 с карбамидом в литературе не приводятся, что затрудняет их идентификацию. В базе данных приведены только расчетные рентгенографические характеристики для двух соединений состава 1:4:1 и 1:6:0.5.

По результатам рентгенофазового исследования удобрений, получаемых смешением исходных компонентов в присутствии жидкой фазы (воды) при комнатной температуре с использованием в качестве магнийсодержащей добавки магнезита или доломита, установлено протекание химического взаимодействия, приводящего к изменению фазового состава конечного продукта (табл. 3; рис. 1, б; 2, б). В частности, в составе удобрений, полученных на основе аммофоса и аммонизированного суперфосфата с использованием доломита (образцы I-3-2 и II-3-2), идентифицировано образование новых соединений $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$, K_2SO_4 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{NH}_4\text{Cl}$, что подтверждает протекание конверсионных процессов взаимодействия хлористого калия с фосфатами и сульфатами в процессе тукосмешения. В состав образца II-3-2, кроме того, входят сульфаты калия-кальция $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Ca}_5(\text{SO}_4)_6\cdot\text{H}_2\text{O}$, что указывает на участие в конверсионных процессах также сульфатов кальция и аммония-кальция, присутствующих в аммонизированном суперфосфате. Из соединений магния в продуктах присутствует только исходный доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

Магнезит, используемый при получении образцов удобрений марок 17.6:17.6:17.6:5.0 и 14.2:14.2:14.2:5.0, является более реакционноспособным по сравнению с доломитом.

Кроме указанных выше продуктов взаимодействия хлорида калия с солями аммония и кальция в результате взаимодействия компонентов смесей с оксидом магния образуются $\text{MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и фосфаты аммония-магния $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{MgPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. В удобрении на основе аммофоса состава $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}:\text{MgO} = 17.6:17.6:17.6:5.0$ (обра-

зец I-2-2) возможно присутствие двух первых из указанных фосфатов, в удобрении на основе аммонизированного суперфосфата состава $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}:\text{MgO} = 14.2:14.2:14.2:5.0$ (образец II-2-2) идентифицируются все три соединения. Не исключено присутствие примеси гидрофосфата аммония, образующегося в результате конверсионных процессов. Полученные в аналогичных условиях образцы удобрений состава 12.9:12.9:12.9:5.0 и 10.4:10.4:10.4:5.0 с $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ по внешнему виду подобны удобрениям, полученным путем сухого смешения, и представляют собой темную пастообразную массу, остающуюся влажной при комнатной температуре в течение длительного периода времени, что затрудняет идентификацию образующихся соединений.

При использовании в качестве магнийсодержащей добавки доломита фазовый состав тукосмесей на основе аммофоса с введением жидкой фазы (H_2O) и последующей сушкой при 80°C практически не изменяется (табл. 3), что, вероятно, связано с высокой скоростью дегидратации при повышенной температуре, в результате чего скорость конверсионных процессов существенно замедляется. При получении удобрения на основе аммонизированного суперфосфата с использованием магнезита дополнительно идентифицируется образование полигалинта — дигидрата сульфата магния-дикальция-дикалия $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (табл. 3). Кроме того, в удобрениях, полученных с использованием магнезита на основе как аммофоса, так и суперфосфата, идентифицируется NH_4MgPO_4 .

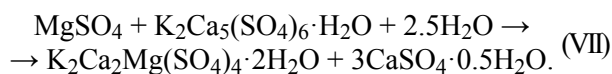
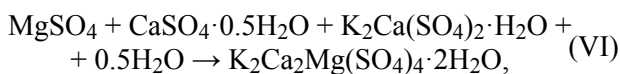
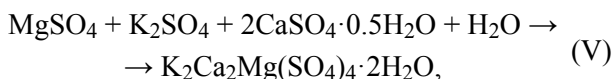
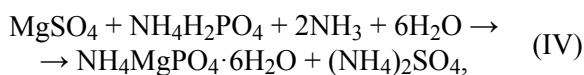
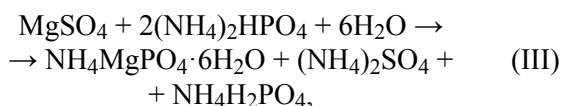
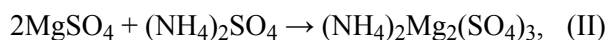
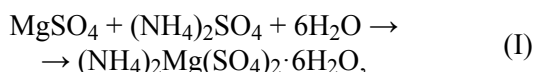
Анализ фазового состава удобрений, полученных с использованием сульфата магния, указывает на протекание конверсионных процессов с участием всех исходных компонентов (табл. 3). Следует отметить, что на рентгенограммах данных образцов резко уменьшается интенсивность рефлексов, характерных для $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$. На рентгенограммах удобрений, полученных с использованием сульфата магния и аммонизированного суперфосфата, присутствуют достаточно интенсивные рефлексы, характерные для сульфатов калия-кальция (табл. 3). Как отмечено выше, при смешении исходных веществ с $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ продукт увлажняется, что приводит к увеличению продолжительности сушки, достаточной для образования сульфатов калия-кальция. Из соединений магния в состав удобрений состава $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}:\text{MgO}$ 12.9:12.9:12.9:5.0 и 10.4:10.4:10.4:5.0 (образцы I-1-3 и II-1-3) входят $\text{MgSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — кристаллогидраты, образующиеся в результате дегидратации $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при данной температуре. Кроме то-

Таблица 3
Фазовый состав НРК (Mg) удобрений

Магнийсодержащее соединение	Способ получения образцов	
	сухое смешение	с добавлением воды и сушкой при комнатной температуре при 80°C
Доломит	CO(NH ₂) ₂ , KCl, NH ₄ H ₂ PO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , CaMg(CO ₃) ₂	CO(NH ₂) ₂ , KCl, CO(NH ₂) ₂ ·NH ₄ Cl, NH ₄ H ₂ PO ₄ , (NH ₄ , K)H ₂ PO ₄ , K ₂ SO ₄ , CaMg(CO ₃) ₂
		CO(NH ₂) ₂ , KCl, CO(NH ₂) ₂ ·NH ₄ Cl, (NH ₄ , K)H ₂ PO ₄ , (NH ₄) ₂ HPO ₄ , K ₂ SO ₄ , MgO, MgHPO ₄ ·3H ₂ O, Mg(NH ₄) ₂ H ₂ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O
Магнезит	CO(NH ₂) ₂ , KCl, NH ₄ H ₂ PO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , MgO	CO(NH ₂) ₂ , KCl, CO(NH ₂) ₂ ·NH ₄ Cl, NH ₄ H ₂ PO ₄ , (NH ₄ , K)H ₂ PO ₄ , (NH ₄) ₂ HPO ₄ , (NH ₄) ₂ H ₂ P ₂ O ₇ , K ₂ SO ₄ , MgO, NH ₄ MgPO ₄ ·H ₂ O
MgSO ₄ ·7H ₂ O	CO(NH ₂) ₂ , KCl, CO(NH ₂) ₂ ·NH ₄ Cl, NH ₄ Cl, (NH ₄) ₂ H ₂ P ₂ O ₇ , K ₂ SO ₄ , (K, NH ₄) ₂ SO ₄ , MgSO ₄ ·nH ₂ O, (NH ₄) ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O, (NH ₄) ₂ Mg ₂ (SO ₄) ₃ , NH ₄ MgPO ₄ ·6H ₂ O	CO(NH ₂) ₂ , KCl, CO(NH ₂) ₂ ·NH ₄ Cl, NH ₄ Cl, (NH ₄ , K)H ₂ PO ₄ , K ₂ SO ₄ , CaMg(CO ₃) ₂
Доломит	CO(NH ₂) ₂ , KCl, NH ₄ H ₂ PO ₄ , Ca(SO ₄) ₂ ·0.5H ₂ O, сульфаты аммония-кальция, CaMg(CO ₃) ₂	CO(NH ₂) ₂ , KCl, CO(NH ₂) ₂ ·NH ₄ Cl, NH ₄ H ₂ PO ₄ , (NH ₄ , K)H ₂ PO ₄ , K ₂ SO ₄ , Ca(SO ₄) ₂ ·0.5H ₂ O, сульфаты аммония-кальция, CaMg(CO ₃) ₂
		CO(NH ₂) ₂ , KCl, CO(NH ₂) ₂ ·NH ₄ Cl, (NH ₄ , K)H ₂ PO ₄ , (NH ₄) ₂ HPO ₄ , K ₂ SO ₄ , Ca(SO ₄) ₂ ·0.5H ₂ O, сульфаты аммония-кальция, MgO
Магнезит	CO(NH ₂) ₂ , KCl, NH ₄ H ₂ PO ₄ , Ca(SO ₄) ₂ ·0.5H ₂ O, сульфаты аммония-кальция, MgO	CO(NH ₂) ₂ , KCl, CO(NH ₂) ₂ ·NH ₄ Cl, NH ₄ H ₂ PO ₄ , (NH ₄ , K)H ₂ PO ₄ , (NH ₄) ₂ HPO ₄ , K ₂ SO ₄ , Ca(SO ₄) ₂ ·0.5H ₂ O, сульфаты аммония-кальция, MgO, NH ₄ MgPO ₄ ·H ₂ O
MgSO ₄ ·7H ₂ O	CO(NH ₂) ₂ , KCl, NH ₄ Cl, CO(NH ₂) ₂ ·NH ₄ Cl, NH ₄ H ₂ PO ₄ , (NH ₄ , K)H ₂ PO ₄ , CaHPO ₄ , Ca(SO ₄) ₂ ·0.5H ₂ O, сульфаты аммония-кальция, K ₂ Ca ₂ Mg(SO ₄) ₄ ·2H ₂ O, K(NH ₄)Ca(SO ₄) ₂ ·H ₂ O, K ₂ Ca ₂ Mg(SO ₄) ₄ ·2H ₂ O, MgSO ₄ ·nH ₂ O	CO(NH ₂) ₂ , KCl, CO(NH ₂) ₂ ·NH ₄ Cl, NH ₄ H ₂ PO ₄ , (NH ₄ , K)H ₂ PO ₄ , (NH ₄) ₂ HPO ₄ , K ₂ SO ₄ , Ca(SO ₄) ₂ ·0.5H ₂ O, сульфаты аммония-кальция, MgO, NH ₄ MgPO ₄ ·H ₂ O

го, в состав удобрения на основе аммофоса входят сульфаты и фосфат аммония-магния, а в состав удобрения на основе аммонизированного суперфосфата — полигалит. В последнем случае проявляется сходство удобрения состава 10.4:10.4:10.4:5.0 (образец П-1-3) с удобрением состава 14.2:14.2:14.2:5.0 (образец П-2-3).

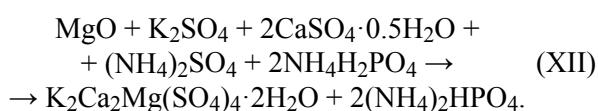
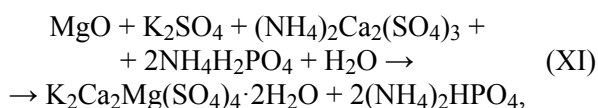
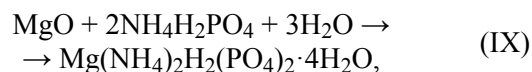
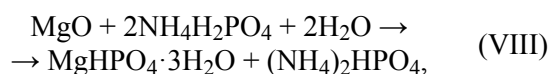
Таким образом, установлено, что на отдельных стадиях получения НРК(Mg) удобрений при смешении основных компонентов (аммофоса или аммонизированного суперфосфата, карбамида, хлорида калия) и соединений магния (сульфата магния, магнезита или доломита) с последующим увлажнением смеси и сушкой продукта протекает ряд конверсионных процессов. Из соединений магния в реакции с компонентами смеси вступают сульфат и оксид; участие доломита в конверсионных процессах не установлено. В удобрениях с использованием сульфата магния и высушенных при повышенной температуре основными магнийсодержащими фазами кроме гидратов сульфата магния являются сульфаты и фосфат аммония-магния, а в присутствии сульфата кальция — сульфат калия-кальция-магния, образующихся по реакциям:



Образование в системе аммиака и, следовательно, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ возможно в результате гидролиза карбамида.

Основными магнийсодержащими фазами, образующимися при введении магнезита, являются фосфаты магния и аммония-магния; в удобрениях содержится также непрореагировавший MgO, а в ре-

зультате сушки при нагревании в присутствии CaSO_4 образуется $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



При сопоставлении результатов химического и рентгенофазового анализа можно сделать следующее заключение. В полученных смешанных НРК(Mg) удобрениях водорастворимыми магнийсодержащими фазами являются сульфаты магния и аммония-магния; магний в полигалите также является водорастворимым, так как $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяется в воде инконгруэнтно с образованием осадка гипса или сингенита и переходом в раствор сульфата магния. Гидрофосфат магния и фосфаты аммония-магния в воде труднорастворимы, однако они являются цитратнорастворимыми соединениями, и имеются сведения о том, что магний, а также азот и фосфор в виде фосфатов аммония-магния являются доступными для растений. Кроме того, известно, что эти соединения, а также оксид магния и доломит при определенных условиях растворяются в растворах солей аммония, в частности NH_4Cl .¹ Присутствием в исследованных системах фосфата и сульфата аммония, а также хлорида калия, при взаимодействии которых образуется хлорид аммония, можно объяснить заметное количество перешедших в водный раствор соединений магния из удобрений, полученных с использованием магнезита.

Поскольку эти образцы характеризуются невысоким содержанием водорастворимых фосфатов, более вероятно, что присутствие водорастворимого магния обусловлено растворением в солях аммония оксида магния.

¹ Тихонов В. Н. Аналитическая химия магния. М.: Наука, 1973. С. 129.

Присутствие в исследованных системах доступных для растений форм питательных элементов, в том числе и магния, благоприятно сказывается на агрохимических свойствах полученных удобрений [13].

Выводы

В результате выполненных исследований установлено, что минералогический состав смешанных NPK(Mg) удобрений в значительной степени зависит от вида магнийсодержащего компонента, а также способа организации технологического процесса. В частности, при использовании в качестве магнийсодержащей добавки доломита при получении смешанных NPK(Mg) удобрений фазовый состав тукосмесей как при сухом тукосмешении, так и с введением влаги и последующей сушкой практически не изменяется по сравнению с составом исходных компонентов. Тогда как при использовании в качестве магнийсодержащей добавки магнезита, а также сульфата магния в присутствии жидкой фазы, вводимой на стадии гранулирования, отмечено протекание конверсионных процессов, приводящих к образованию ряда новых соединений: полигалита — дигидрата сульфата магния-дикальция-дикалия $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$, фосфатов аммония-магния $Mg(NH_4)_2H_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $NH_4MgPO_4 \cdot H_2O$, $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, сульфатов калия-кальция $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$, $K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot H_2O$, кристаллогидратов $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ и $MgSO_4 \cdot 3H_2O$. Отмечено, что механизм химических процессов, протекающих при смешении удобрений различного состава, существенно зависит от вида исходного фосфорсодержащего компонента.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», задание 2.1.9, тема № госрегистрации 20141339.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Дормешкин Олег Борисович, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4580-9674>

Гаврилюк Андрей Николаевич, к.т.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-7632-7739>

Войтов Игорь Витальевич, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8851-6834>

Список литературы

- [1] Норов А. М., Пагалашкин Д. А., Федотов П. С. Влияние примесного состава фосфатного сырья на технологию его переработки и свойства конечных продуктов // Тр. НИУИФ: к 100-летию основания института. В 2 т. Вологда: Древности севера, 2019. Т. 2. С. 200–212.
- [2] Дормешкин О. Б., Гаврилюк А. Н., Черняков Д. В., Войтов И. В. Физико-химические основы и технологии получения новых видов комплексных удобрений. Минск: БГТУ, 2024. С 14–28.
- [3] Пат. РФ 2557776 (опубл. 2015). Гранулированное комплексное азотно-магниевое удобрение и способ его получения. <https://www.elibrary.ru/zfjfenf>
- [4] Пат. РФ 2527794 (опубл. 2014). Способ получения сложного удобрения. <https://www.elibrary.ru/zfrehj>
- [5] Пат. РФ 2233819 (опубл. 2011). Способ получения сложного удобрения. <https://www.elibrary.ru/gxqaug>
- [6] Пат. РФ 2487105 (опубл. 2013). Калийно-магниевое удобрение. <https://www.elibrary.ru/uhbofb>
- [7] Горбуновский К. Г., Норов А. М., Малявин А. С. Физико-химические свойства карбамидсодержащих NPK удобрений, кондиционированных солями магния // Тр. НИУИФ: к 100-летию основания института. В 2 т. Вологда: Древности севера, 2019. Т. 2. С. 58–64.
- [8] Дормешкин О. Б. Исследование конверсионных процессов, протекающих в многокомпонентных системах при получении комплексных магнийсодержащих удобрений // ЖПХ. 2015. Т. 88. № 10. С. 1377–1383. <https://www.elibrary.ru/argspq> [Dormeshkin O. B. Study of conversion processes in multicomponent systems in manufacture of complex magnesium containing fertilizers // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N 10. P. 1563–1569. <https://doi.org/10.1134/S1070427224030054>].
- [9] Dormeshkin O., Hauryliuk A., Muminov N., Khoshimov B. Studying the composition of complex mineral fertilizers and inorganic salts in accordance with international REACH requirements // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 1068 (2022). 012014. P. 11. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1068/1/012014> <https://www.elibrary.ru/rwxoac>
- [10] Lan T. Y., Cao J. L., Jin H. Y., Liu X. W. Phase diagrams of Na_2SO_4 – $MgSO_4$ – $CO(NH_2)_2$ – H_2O system at 25°C and their application // J. Chem. Eng. Data. 2012. V. 57. N 2. P. 389–393. <https://doi.org/10.1021/JE2009686>

- [11] *Сергеев Ю. А., Кузнецов Н. М., Чирков А. В.* Карбамид: свойства, производство, применение. Нижний Новгород.: Кварц, 2015. С. 325.
- [12] *Еркасов Р. Ш., Оразбаева Р. С., Кусепова Л. А., Колтек А.* Растворимость в системе сульфат магния–карбамид–серная кислота–вода при 25°C // Вестн. ЕНУ им. Л. Н. Гумилева. 2013. Ч. II. № 6 (97). С. 321–327.
- [13] *Якименко В. Н.* Взаимовлияние калия и магния при выращивании картофеля на серой лесной почве // Агрохимия. 2021. № 6. С. 8–15. <https://www.elibrary.ru/jauenh>
-