

УДК 547.992.2
МРНТИ 61.33.37

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ МИКРОУДОБРЕНИЙ

О.К. БЕЙСЕНБАЕВ¹, А.С. ТЛЕУОВ¹, Б.М. СМАЙЛОВ¹, Б.С. ЗАКИРОВ²

¹Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова

²Институт общей и неорганической химии, г.Ташкент, Республика Узбекистан

Аннотация: В данной статье приведена информация о разработке технологии получения фосфорсодержащих микроудобрений на основе гуминовой кислоты, полученной при разложении угольного отхода из Ленгерского месторождения. Также описываются состав коттрельной пыли, угольного отхода и гуминовой кислоты, определенные с помощью РЭМ, ДТА и ИК-спектра. Для обогащения микроэлементами в полученную смесь добавляют борную кислоту, сульфаты меди, железа, марганца и аммония молибденовокислого, а в качестве хелатообразователя – триалкиламин (ТАА).

Полученные фосфорсодержащие микроудобрения характеризуются высоким содержанием гуминовых веществ, которые участвуют в структурообразовании почвы, накоплении питательных элементов и микроэлементов в доступной для растений форме, способствуют регулированию содержания металлов в водных и почвенных экосистемах.

Ключевые слова: фосфорсодержащие микроудобрения, коттрельная пыль, угольный отход, гуминовая кислота, почва, растения, микроэлементы, хелатообразователь, триалкиламин

PHYSICAL AND CHEMICAL RESEARCHES OF RAW MATERIAL FOR RECEIPT OF PHOSPHORUSCONTAINING MICROFERTILIZER

Abstract: In this article is driven technology of receipt chelate microfertilizer on the basis of humic acid, brown coal got at decomposition from Lenger field. Also described chemical composition of cottrel dust, brown coal and humic acid certain with using SEM, Differentially-thermal analysis (DTA), spectra of scanning electron microscopy. For enriching microelements in mixture got add boric acid, sulfates of copper, iron, manganese and ammonium molybdate, and as a achelate appears, trialkilamin (TAA). The got microfertilizers are characterized by high maintenance of humic substances, that participate in gelation of soil, accumulation of nourishing elements and microelements in an accessible for plants form, promote to regulate maintenances of metals in water and soil ecosystems.

Keywords: phosphoruscontaining microfertilizer, cottrel dust, brown coal, humic acid, soil, plants, microelements, chelate appears, trialkilamin

ФОСФОРҚҰРАМДАС МИКРОТЫҢАЙТҚЫШ АЛУҒА ҚАЖЕТТІ ШИКІЗАТТАРДЫ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ

Аңдатпа: Бұл мақалада Леңгір кен орнының көмір қалдығын еріту негізінде, алынатын гумин қышқылынан фосфорқұрамдас тыңайтқыштарды алудың технологиясы жайында ақпараттар берілген. Сонымен қатар коттрельді шаң, көмір қалдығы және гумин қышқылдарының құрамдарына РЭМ, ДТА және ИК-спектр көмегімен жасалынған нәтижелер берілген. Алынатын тыңайтқышты байыту мақсатында, қоспаға бор қышқылы, мыстың, темірдің және марганецтің сульфаттары мен аммонийдің молибденқышқылы қосылады да, ал хелат құраушы полимер ретіне органикалық триалкиламин (ТАА) қолданылады.

Алынған фосфорқұрамдас микротыңайтқыш құрамында гумин қышқылының мөлшері көбейіп, топырақтағы құрылымдық құралуға қатысып, құрамындағы қоректік элементтермен микроэлементтерді өсімдіктерге беріліп, сулы және жер-топырақ экожүйедегі металдардың құрамын реттеп отырады.

Түйінді сөздер: *Фосфорқұрамдас микротыңайтқыш, коттрельді шаң, көмір қалдығы, гумин қышқылы, жер, өсімдік, микроэлементтер, хелатқұраушы, триалкиламин*

Введение

В настоящее время в Казахстане наблюдается тенденция сокращения площади земель сельхозназначения и увеличения площади залежных территорий. Основными причинами подобного положения являются: деградация почвенного покрова в пустынной и полупустынной зоне, засоление почвы в зоне орошаемого земледелия, выведение из сельскохозяйственного оборота малопродуктивных и низкоплодородных земель из-за развития в почве эрозионных процессов, слабая материально-техническая база землепользователей, и, обусловленное этим нежелание определенной их части использовать землю по своему прямому назначению [1].

Устранение негативных воздействий природных рисков, сохранение почвенного плодородия, урожайность сельхозкультур во многом зависят от применения удобрений. Учитывая это, в Казахстане приняты стимулирующие аграрный сектор меры, предусмотрена господдержка на расширение площадей приоритетных сельхозкультур, рост их урожайности, улучшение семенного материала.

Развитие индустрии по всему миру сделало актуальной проблему комплексной переработки техногенных отходов и привлечения в производство некондиционных минеральных ресурсов. Примером является производство фосфора, который широко востребован как в Казахстане, так и за рубежом. Его получение обусловлено образованием больших техногенных отходов в виде шлака, феррофосфора, фосфорного шлама и коттрельной пыли. Только в Жамбылской области накоплено более 30 млн. тонн данных отходов [2].

В результате угледобычи в Казахстане образовались отходы в количестве более 6 млн. т,

а в южном регионе Казахстана расположено Ленгерское месторождение бурого угля. По данным [3-4] запас балансовой части его составляет 33956 тыс.т, забалансовой – 3244 тыс.т.

Триалкиламин (ТАА) – это прозрачная маслянистая жидкость, иногда с желтоватым оттенком. Широко применяется как экстрагент третично-аминовой группы для комплексной очистки промышленных сточных вод, также на предприятиях по производству удобрений в качестве полимер-, хелатообразователя [5].

Для получения фосфорсодержащих микроудобрений в качестве сырья используется коттрельная пыль – отход фосфорного производства, который представляет собой ценное вторичное фосфорное сырье, вполне пригодное к переработке их в фосфор. Более того, для кислотного разложения нет надобности в использовании сильных и достаточно дорогих минеральных кислот. Коттрельную пыль можно разложить слабой гуминовой кислотой, выработанной из угольного отхода Ленгерского месторождения, а в качестве хелатообразователя используется триалкиламин (ТАА).

Экспериментальная часть

Для получения фосфорсодержащего микроудобрения выбраны экспериментальные физико-химические и аналитические методы исследования: электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, ДТА, элементный анализ и др.

На рисунках 1 и 2 представлены дериватограммы коттрельной пыли и угольного отхода, полученные с помощью Дериватографа Q-1500.



Рис. 1 – Дериватограмма коттрельной пыли

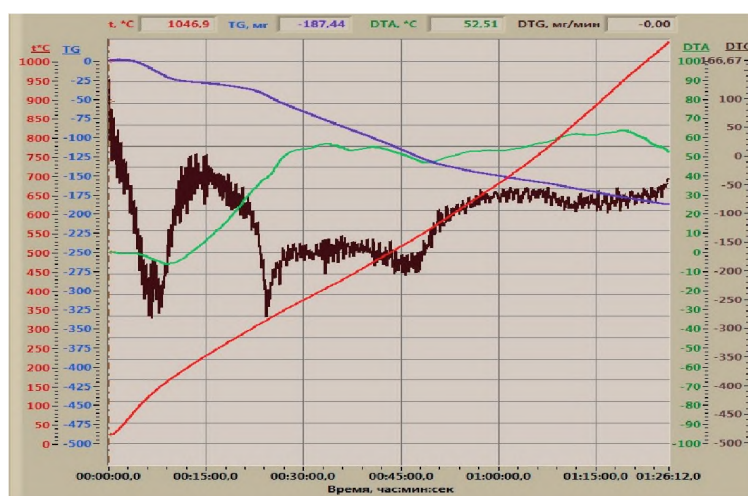


Рис. 2 – Дериватограмма угольного отхода Ленгерского месторождения

Кривая ДТА на рисунке 1 характеризуется неинтенсивными эндоэффектами при 260°C, 580°C, 780°C и 800°C. Первый эндоэффект при 260°C характеризует удаление поверхностной и гидратной влаги. При 580°C происходит удаление остаточной кристаллогидратной влаги. Неинтенсивный эндоэффект при 780-800°C свидетельствует о декарбонизации магнийсодержащих примесных соединений и последний – о разложении карбонатов кальция.

На кривой ДТА наблюдается три последовательных экзоэффекта при 590°C, 835°C и 875°C. Первый экзоэффект характеризуется окислением незначительного свободного фосфора. Два вторых экзоэффекта характерны для разложения фосфорных соединений.

Кривые ДТА на рисунке 2 характеризуются тремя эндоэффектами при 470°C,

730°C и 775°C. Первый при 470°C характеризует удаление кристаллогидратной влаги. Две остальные эндоэффекта характеризуют разложение карбонатных соединений железа и магния, а также карбонатов кальция. Эндоэффекты при 780°C, 810°C и 830°C. Характерны для реакций выгорания сернистых соединений железа и сульфатных примесных металлов.

ИК-спектральный анализ коттрельной пыли был проведен на приборе ИК-Фурье спектрометр Shimadzu IR Prestige-21 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Miracle фирмы PikeTechnologies.

На рисунке 3 представлен ИК-спектр коттрельной пыли, из которого следует, что:

– спектры поглощения с длинами волн 1090-1020 (1033,8) см^{-1} характеризуют присутствие в коттрельной пыли соединений си-

ликатов с валентными связями Si-O-Si и Si-O-C, а также в интервале 1100-950 ($1033,8$) см^{-1} характерны для фосфорных соединений;

- интенсивные колебания в интервале $910,4 \text{ см}^{-1}$, которые характерны для фосфорсодержащих соединений P-F группой;

- менее интенсивные колебания в интервале $840-600$ ($798,53-732,9-648,08$) см^{-1} , которые характерны для фосфорсодержащих соединений P=S группой;

- спектры поглощения в области $800-500$ ($590,2-555,5-543,1$) см^{-1} характерны для Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} соединений в валентном состоянии Si-O-Al, Si-O-Fe и Si-O;

На рисунке 3 представлен ИК-спектр угольного отхода, из которого следует, что:

- менее интенсивные спектры поглощения $1585,5 \text{ см}^{-1}$ характерны для карбоксильных групп и натрийсодержащих групп –C-ONa;

- спектры поглощения с длинами волн $1090-1020$ ($1033,8$) см^{-1} характеризуют присутствие в коттлевой пыли соединений силикатов с валентными связями Si-O-Si и Si-O-C, а также характерны для кислородсодержащих эфирных групп;

- интенсивные колебания в интервале $910,4 \text{ см}^{-1}$ характерны для фосфорсодержащих соединений и бензольной группы C-O-C;

- спектры поглощения в области $794,6-752,2$ характерны для органических тиофеновых групп.

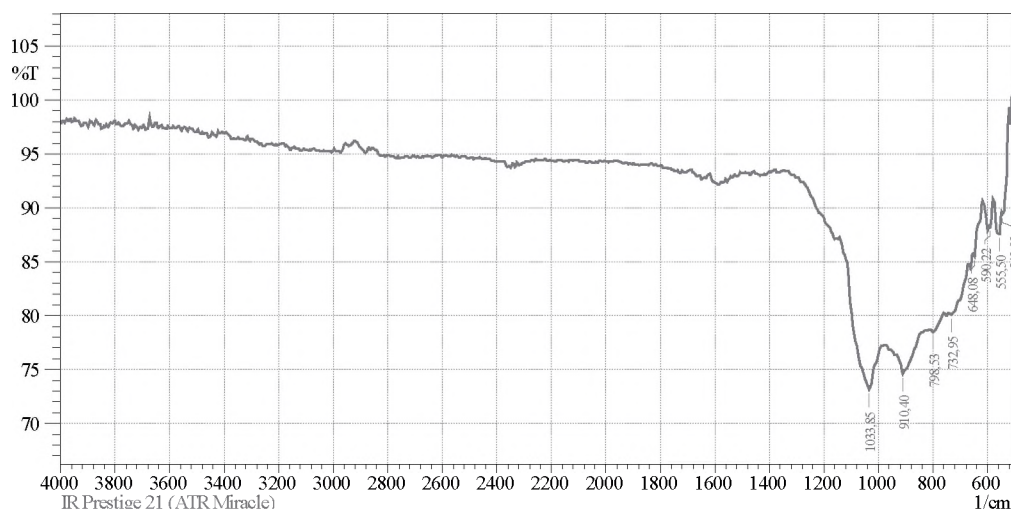


Рис. 3 – ИК-спектр коттлевой пыли

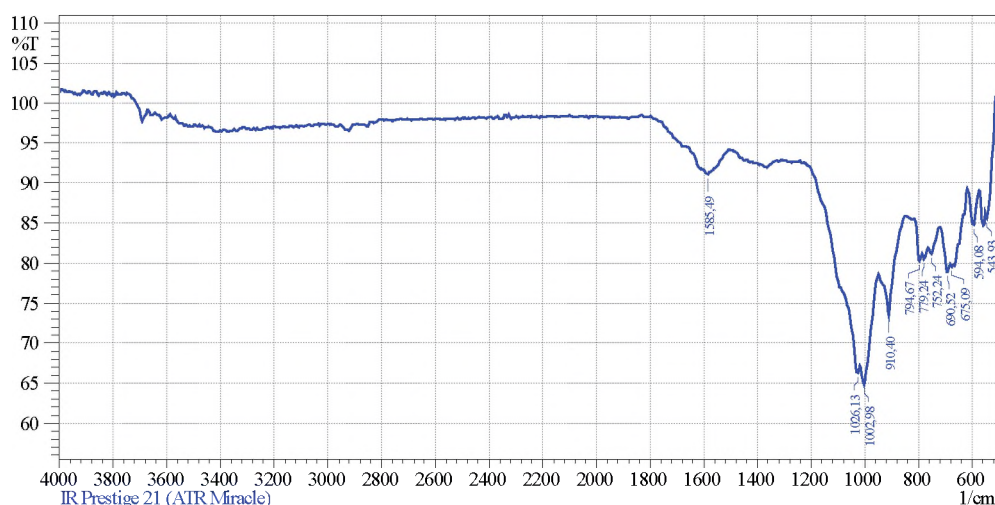


Рис. 4 – ИК-спектр угольного отхода Ленгерского месторождения

В таблицах 1 и 2 представлены элементный и минералогический составы коттрельной пыли угольных отходов.

Таблица 1 – Элементный и минералогический состав коттрельной пыли

Элемент	Весовой состав, %	Оксиды	В пересчете на оксиды, %
O	42,1	-	0
Na	0,84	Na ₂ O	1,13
Mg	0,91	MgO	1,51
Al	1,05	Al ₂ O ₃	1,98
Si	7,31	SiO ₂	15,6
P	13,4	P ₂ O ₅	30,7
K	5,91	K ₂ O	7,12
Ca	6,35	CaO	8,89
Fe	0,58	Fe ₂ O ₃	0,82
C	17,6	CO ₂	0
Zn	0,55	ZnO	0,68
F	2,99	-	0

Из анализа таблицы 1 следует, что содержание основного полезного компонента в коттрельной пыли P₂O₅ находится в пределах 30-31%, что вполне достаточно для их использования в качестве фосфорсодержащего компонента.

Таблица 2 – Элементный и минералогический состав углеотхода Ленгерского месторождения

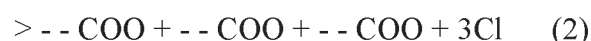
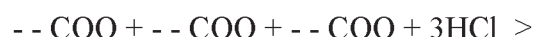
Элемент	Весовой %	Оксиды	В пересчете на оксиды, %
O	55,17	-	-
Na	0,23	Na ₂ O	0,31
Mg	0,36	MgO	0,59
Al	10,60	Al ₂ O ₃	20,03
Si	21,11	SiO ₂	45,15
S	3,34	SO ₃	8,35
K	1,31	K ₂ O	1,58
Ca	1,85	CaO	2,59
Ti	0,67	TiO ₂	1,12
Fe	5,39	Fe ₂ O ₃	7,41

Из анализа таблицы 2 следует, что в элементном составе образца отхода угля Ленгерского месторождения содержится в %: Al-10,6, Si-21,11, Fe-5,39, Mg-0,36, Ti-0,67

и т.д. Такое содержание элементов в составе бурого угля достаточно для использования его в качестве исходного сырья для получения гуминовых кислот.

Получение гуматов осуществлено из отходов бурого угля Ленгерского месторождения путем окисления 1%-ным раствором КОН (рН среды 12,0). Процесс окисления проводили при температуре реакционной смеси 80°C в течение двух часов, причем массовое соотношение щелочи и измельченного угля составляло 0,125÷0,150:1. Для получения гуминовой кислоты гуматы осаждали 5% раствором соляной кислоты, затем отфильтровали в нутч-филт্রে (рН фильтрата равен 0,85).

Химизм данного процесса можно предоставить следующим образом:



В составе выделенной гуминовой кислоты, помимо органических соединений, содержатся также и минеральные вещества. Для определения неорганической составляющей полученная гуминовая кислота подвергалась прокалке при 500°C. Элементный состав полученного зольного остатка анализировался на растровом электронном микроскопе. Результаты исследований приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Элементный и минералогический состав гуминовой кислоты

Элемент	Весовой %	Оксиды	В пересчете на оксиды, %
O	23,68	-	-
Na	1,06	Na ₂ O	1,43
Al	2,70	Al ₂ O ₃	5,1
Si	1,28	SiO ₂	2,74
S	1,51	SO ₃	3,77
Cl	34,52	-	-
K	34,97	K ₂ O	42,14
Fe	0,28	Fe ₂ O ₃	0,40

Из анализа таблицы 3 следует, что наличие серы до 1,51% является обязательным для всех гуминовых кислот, что подтверждается и в данном случае. Отсутствие фосфора, содержание которого обычно доходит до 0,5%, объясняется тем, что исходным сырьем для получения гуминовой кислоты являлись отходы угледобычи.

Как видно из данных рисунка 5 имеются следующие ИК-спектры поглощения:

– широкие полосы интенсивных колебаний в интервалах $3400-3200\text{ см}^{-1}$ ($3360-3251,8$) см^{-1} , которые соответственно характерны кар-

боновым кислотам с связанной –ОН-группой и метильным, метиленовым группам;

– интенсивные полосы в интервале $1643,3\text{ см}^{-1}$, которые характерны для органических соединений карбонильной группы ароматического ряда $\text{C}(\text{OH})=\text{C}-\text{CHO}$;

– неинтенсивные колебания в интервале $1200-1300(1257,5)\text{ см}^{-1}$, которые характерны для ароматических альдегидов, где образуется кислородный мостик $\text{C}-\text{O}-\text{C}$;

– интенсивные колебания в интервале $682,80-590,08\text{ см}^{-1}$, которые характерны для органических тиофеновых групп.

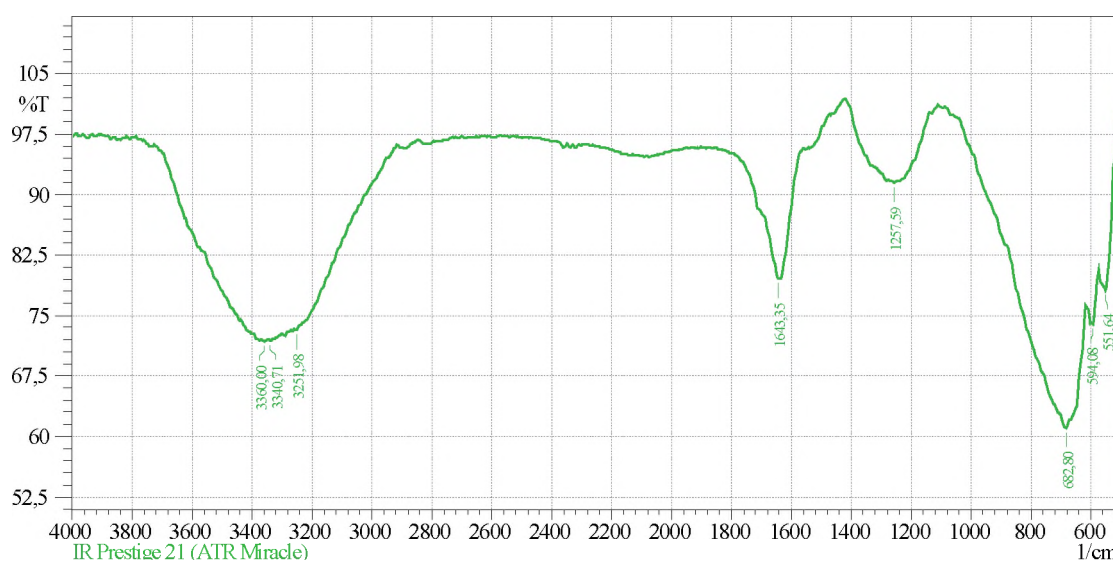
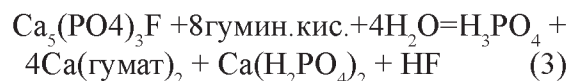


Рис. 5 – ИК-спектр гуминовой кислоты

Гуминовая кислота используется для замены концентрированной серной кислоты при разложении коттрельной пыли. Для проведения процесса разложения коттрельной пыли температуру реакционной смеси при перемешивании поднимали до 80°C в течение 70 минут с добавлением борной кислоты, сульфата меди, железа, марганца, аммония молибденовокислого. Затем к полученному раствору добавляли 0,5% ($\text{pH}=4,5$) триалкиламина (ТАА). В результате получено жидкое хелатное удобрение.

Химизм процесса разложения коттрельной пыли в кислой среде водной гуминовой кислотой может быть описан нижеследующим уравнением:



Применение гуминовой кислоты для разложения коттрельной пыли позволяет исключить из процесса серную кислоту и достичь содержания усвояемых фосфатов в готовом жидком продукте до 12%, в твердом продукте до 15%, а использование триалкиламина (ТАА) в качестве хелатообразователя позволяет сохранить металл от взаимодействия с другими анионами и с легкостью доставляют его в растение.

Элементный состав и микроструктура хелатных полимерсодержащих микроудобрений представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Элементный и минералогический состав хелатного полимерсодержащего микроудобрения

Элемент	Весовой %	Оксиды	В пересчете на оксиды, %
C	29,7	-	-
O	37,4	-	-
F	1,79	-	-
Na	1,23	Na ₂ O	1,66
Mg	0,74	MgO	1,22
Al	0,76	Al ₂ O ₃	1,44
Si	3,58	SiO ₂	7,66
P	13,34	P ₂ O ₅	30,56
S	0,22	SO ₃	-
Cl	7,65	-	10,42
K	3,50	K ₂ O	4,86
Ca	0,11	CaO	0,14
Mn	0,42	MnO	0,60
Fe	0,28	Fe ₂ O ₃	0,40

Из таблицы 4 видно, что полученное полимерсодержащее хелатное микроудобрение также имеет в составе микроэлементы и минералы, необходимые для нормального роста и развития растения (K₂O – 4,86%, P₂O₅ – 30,56%). Элементный состав и микроструктура образца хелатного полимерсодержащего микроудобрения представлены на рисунке 6.

Результаты микроскопических снимков (рисунок 6) подтверждают результаты, полученные при проведении элементного анализа. При этом присутствие триалкиламина (ТАА) обеспечивает формирование зернистой кристаллической структуры хелатных микроудобрений.

Выводы

Полученные хелатные полимерсодержащие микроудобрения на основе техногенных

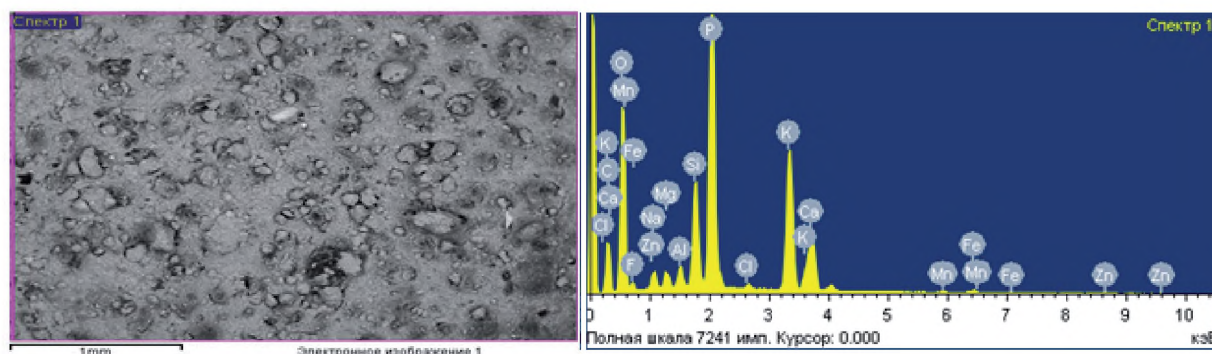


Рис. 6 – Элементный состав и микроструктура хелатного полимерсодержащего микроудобрения

отходов – котельной пыли, бурого угля Ленгерского месторождения с применением триалкиламина (ТАА) в качестве хелатообразователя придает растениям необходимые микроэлементы для их развития.

Полимерсодержащие микроудобрения характеризуются высоким содержанием гуминовых веществ, которые участвуют в структурообразовании почвенного слоя, находящегося вокруг семян, накоплении питательных элементов и микроэлементов в доступной для растений форме, способствуют регулирова-

нию геохимических потоков металлов в водных и почвенных экосистемах.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что хелатное полимерсодержащее микроудобрение активно участвует в биохимических процессах, т.е. активизирует ферменты, проявляет фотосинтетическую активность, участвует в биосинтезе хлорофилла, влияет на углеводный и азотистый обмен, повышает стойкость к болезням, ускоряет рост и развитие растений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Доклад Первого Вице-министра сельского хозяйства РК на заседании Правительства РК // <http://mgov.kz/ru>.
2. Маркетинговый справочник KazDATA. Рынок удобрений Республики Казахстан: производство, производители, объемы экспорта и импорта, прогноз развития // <http://kazdata.kz/04/2015-2014-12-kazakhstan-production-udobreniya.html>.
3. Мырзахметова Б.Б. Разработка технологии производства комплексного органо-минерального удобрения на основе гуматов местного происхождения: дис. ... докт. филос. PhD: 6D072000/ ЮКГУ им. М. Ауэзова. – Шымкент, 2012. – 152 с.
4. Алтыбаев Ж.М. Научные и технологические основы получения Ni-Co-содержащих агломератов в производстве фосфора: дис. ... докт. филос. PhD: 6D072000/ ЮКГУ им. М. Ауэзова. – Шымкент, 2013. – 115 с.
5. Триалкиламины. Справочник химика 21-chem21.info
6. Ковальчук В.П., Васильев В.Г., Бойко Л.В., Зосимов В.Д. Сборник методов исследования почв и растений – К.; Труд-Гри-Пол-XXIвек, 2010. – 252 с.