

[9] El-Sayed Negim Water proofing Composition having permeation mechanism. Korean Patent. KR20090128058, Jindo Chemical Co., Ltd, South Korea

Эль-Сайед Негим, Елигбаева Г. Ж., Сахы М.С., Нұрлыбаева А.Н., Рүстем Е.И.

ММА-АК сополимерінің синтездеу негізінде акрил үлдірлердің физико – механикалық қасиеттерін зерттеу.

Резюме. Бұл мақалада метилметакрил және акрил қышқылы негізінде сополимерлердің радикалды алыну тәсілдері берілген. Метилметакрилат және акрил қышқылы сополимерін синтездеу шарттары әртүрлі, ол мономердің салыстырмалы активтілігі және сополимердің макротізбектерінің мономер буындарының қайталану әсерінен үлдірлі қабатқа су өткізгіштігінің әсер етуі мүмкін, сондықтан аталған сополимердің және олардың судағы ісіну жағдайы келтірілген. Шор бойынша үлдірлі қабаттың беріктілік анализ нәтижесінде үлдірлі қабаттың құрамында ММА мономері төмен болған сайын, Шор бойынша беріктілігі жоғары болатындығы анықталды.

Ключевые слова: метилметакрилат, акрил қышқылы, сополимерлер, акрил жабындылары, гидроизоляциялық үлдірлер.

El-Sayed Negim, Eligbaeva G. Zh., Mussylmanbek Sakhy, Nurlybayeva Aisha, Rustem Ergali

Study of physical - mechanical properties of acrylic-based films synthesized copolymers MMA-AA

Summary. This paper presents a method of obtaining a radical copolymers based on methyl methacrylate and acrylic acid. Therefore, it can be expected that the variation of the conditions of synthesis of copolymers MMA - AK, changing the relative potency of monomers and monomer units in alternation macrochains copolymers can affect the water vapor permeability of the films obtained on the basis of such copolymers and their swelling in water. Analysis Shore hardness films showed that films with less MMA content have a greater Shore hardness.

Key words: methyl methacrylate, acrylic acid copolymers, acrylic coatings, waterproofing film.

У.Б. Назарбек, Р.И. Батъкаев, С.П. Назарбекова

(Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова,
Республика Казахстан)

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ И ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Резюме. Техногенное воздействие на окружающую среду в последние десятилетия приобрело во многих регионах Республики сопоставимые с воздействием природных катаклизмов. Определенную долю в суммарное негативное воздействие на среду обитания вносит производство и применение минеральных удобрений, прежде всего фосфорсодержащих. В мировой практике производства минеральных и органоминеральных удобрений еще далеко не в полной мере используют технические решения и технологические процессы предварительной очистки фосфатного сырья и продуктов его переработки от экологически контролируемых химических элементов – примесей.

Ключевые слова: техногенные отходы, фосфорный шлам, минеральные удобрения, коттрельная пыль.

Для разложения фосфорного шлама совместно с коттрельной пылью предлагают использовать электроактивированную воду, которая по себестоимости на порядок дешевле серной кислоты. Явление электрохимической активации воды (ЭХО) заключается в том, что вода, в результате униполярной электрохимической обработки, переходят в метастабильное состояние, которое состояние характеризуются аномальными и самопроизвольно изменяющимися во времени (релаксирующими) физико-химическими состояниями, параметрами и свойствами, при которых молекулы воды обретают дополнительные степени свободы, что позволяет использовать ее, как реагент в различных отраслях промышленности, таких как: химическая промышленность, сельское хозяйство, медицина, пищевая промышленность и т.д. [1-4].

Одним из преимуществ представленного органоминерального удобрения является использование птичьего помета. К внедрению предлагается технология переработки свежего птичьего помета с целью создания гранулированного органоминерального удобрения.

Нами предлагается совершенно новая технология совместного использования техногенных отходов фосфорного производства фосфорсодержащего шлама и коттрельной пыли, КМЦ, сульфата аммония, гуминовые кислоты и птичьего помета. Применение электроактивированных растворов и гуминовых кислот для разложения фосфорных шламов и коттрельной пыли включая птичий помет, дает хорошие результаты, и характеризуется синергетическим эффектом, при котором получают органоминеральные удобрения, а использование КМЦ дает хорошие прочностные характеристики получаемых гранул с высоким содержанием усвояемых форм фосфорного ангидрида, азота и органики.

В настоящей статье приведены ряд схем получения минеральных и органоминеральных удобрений.

Анализ литературных источников показал, что в настоящее время нет способов использования электроактивированного раствора для разложения фосфорсодержащего шлама и коттрельной пыли, с использованием КМЦ и птичьего помета для получения органоминеральных удобрений, а так же использование сульфата аммония и гуминовых кислот для разложения фосфорсодержащего шлама и коттрельной пыли для получения для комплексных минеральных удобрений. Полученные минеральные и органоминеральные удобрения после прокалики и сушки имели довольно высокие прочностные характеристики и при нормальных условиях во время хранения не реагировали с парами воды и кислородом воздуха.

Исследования показали, что применение электроактивированного раствора и КМЦ при производстве органоминеральных удобрений, и применение сульфата аммония и гуминовых кислот при производстве минеральных удобрений способствуют получению качественных высококонцентрированных пролонгируемых удобрений. Минеральные и органоминеральные удобрения, полученные по данным технологиям, обладают высоким коэффициентом использования при невысокой себестоимости.

Таким образом, применение при производстве минеральных и органоминеральных удобрений с использованием электроактивированной воды, КМЦ, сульфата аммония и гуминовых кислот, способствуют не только улучшению эксплуатационных свойств простого, двойного суперфосфата и комплексных удобрений, но и увеличению урожайности сельскохозяйственных культур.

Методика

Рассмотрим вопрос изучение кинетики разложения коттрельной пыли солевыми растворами [5]. Под солевыми растворами можно понимать разложение фосфорсодержащего шлама и коттрельной пыли, смесью сульфатами аммония и гуминовыми кислотами или смесью электроактивированной воды с КМЦ и птичьего помета (гуминовая кислота осуществляет процесс разложения как любая другая кислота).

Исследования по изучению кинетики совместного разложения фосфорсодержащего шлама и коттрельной пыли солевыми растворами показали, что кислотное растворение фосфорсодержащего шлама и коттрельной пыли включает: диффузию растворителя (его ионов или молекул) к поверхности частиц минерала, взаимодействие растворителя с минералом и диффузию продуктов от поверхности в объём раствора.

Кинетика растворения определяется скоростью, наиболее медленной из его стадий. Установлено, что при разложении фосфорсодержащего шлама и коттрельной пыли кислотами (в нашем случае электроактивированной водой с рН 1-2) – скорость разложения в зависимости от степени насыщения жидкой фазы фосфатами кальция лимитируется диффузионными процессами, для описания которых справедливо известно уравнение Нернста [6]:

$$V = dy / S dt = K D / \delta \Delta C$$

где v – скорость разложения, измеряемая количеством вещества, переходящего в раствор в единицу времени (dy/dt) с единицы поверхности S ;

K – константа, зависящая от температуры и гидродинамических условий растворения;

ΔC – движущая сила (разница концентрации у поверхности и в объёме раствора);

D – коэффициент диффузии;

δ – толщина приповерхностного диффузионного слоя.

Очевидно, что в начальной стадии процесса кислотного разложения фосфорсодержащего шлама и коттрельной пыли скорость его растворения лимитируется диффузией ионов кальция из пограничного слоя в объем раствора, и в пограничном слое создается концентрация ионов кальция, близкая к насыщению. Если разложение осуществлять растворами, в которых концентрация продуктов реакции близка к нулю, то величина ΔC становится равной $C_{\text{нас}}$, и вышеприведенное уравнение трансформируется в уравнение вида:

$$V = K \cdot D / \delta \cdot C_{\text{нас}}$$

По мере приближения состава жидкой фазы к насыщению концентрация Ca^{2+} в объеме раствора у поверхности твердой фазы выравнивается, на поверхности образуется пленка продуктов реакции и решающее значение приобретает диффузия ионов водорода через указанную пленку. Скорость кислотного разложения в этом случае будет зависеть от разности активностей (концентраций) H^+ в объеме раствора и у поверхности твердой фазы. Полагая, что a_{H^+} у поверхности много меньше, чем в объеме, кинетическое уравнение можно представить в виде следующего выражения:

$$V = dy / S dt = K_1 \cdot D / \delta \cdot a_{\text{H}^+}$$

где K_1 – константа; S – среднее значение площади поверхности фосфата, доступной для реакции в каждый конкретный момент времени;

a_{H^+} – активность водородных ионов среды.

Поскольку применительно к производству простого суперфосфата из фосфорсодержащего шлама и коттрельной пыли смешение исходных реагентов с кислотой – осуществляют в непрерывных условиях, то их взаимодействие протекает при более или менее постоянных температурно-концентрационных параметрах, зависящих от характеристик реагентов и их соотношения – факторов, определяющих состав и свойства фазового комплекса суперфосфата:

1. Растворение в большом избытке кислоты, обеспечивающем образование гомогенного (без учета нерастворимого остатка) ненасыщенного фосфатом кальция раствора.

2. Разложение природных фосфатов слабой кислотой с небольшой концентрацией.

В данном случае разложение завершается в насыщенном (пересыщенном) растворе, когда кристаллизация фосфатных солей определяет скорость и полноту процесса. При этом количество выделяющихся кристаллов невелико по сравнению с количеством жидкой фазы.

3. Разложение в загустевающей (схватывающейся) пульпе. В начальный момент (до образования насыщенного раствора) процесс разложения протекает в подвижной пульпе. Затем выделяются кристаллы дигидрофосфата кальция, но пульпа в течение 0,1–10 минут еще сохраняет подвижность. По мере дальнейшего разложения фосфата и увеличения количества твердой фазы масса густеет и схватывается.

При обсуждении имеющихся данных по кинетике разложения природных фосфатов вначале проанализируем общие закономерности этого процесса в чистых, не содержащих примесей, растворах, а затем влияние примесей применительно к использованию растворов кислоты.

Разложение фосфорсодержащего шлама и коттрельной пыли при помощи электроактивированных растворов, протекает также, как и разложение фосфорсодержащего шлама и коттрельной пыли сернокислотным способом.

Следует отметить, что отсутствие глубоких теоретических представлений о процессах, связанных с электрохимической активацией водных растворов нисколько не мешает практическому ее применению. Механизм этих процессов не изучен, однако это не мешает практическому использованию электрохимически активированных растворов, поскольку полезные для технологических процессов эффекты, обусловленные ее метастабильностью, характеризуются высокой степенью воспроизводимости.

Результаты

Первоначально проведены исследования по разложению фосфорсодержащего шлама и коттрельной пыли электроактивированными растворами с различными значениями pH [5].

Экспериментальные данные отражены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание усвояемых форм P₂O₅ в удобрениях при применении электроактивированной воды для разложения фосфорсодержащим шламам и коттрельной пыли, в объём.% (1- для ЧПО «Фосфор», 2 – ТОО «Казфосфат»)

п/п	значения рН раствора	P ₂ O ₅ общ		P ₂ O ₅ усв		К,%	P ₂ O ₅ в кеке
		1	2	1	2		
1	2	17,87	22,1	15,0	22,1	22	11,65
2	1	19,06	22,3	16,12	22,1	23	5,8
3	0,58	20,62	24,1	17,19	23,5	24	0,3
4	0,55	20,25	25,2	17,37	24,1	24	0,12

При изучение процесса вскрытия фосфорсодержащего шлама и коттрельной пыли предложенными нами солевыми растворами, также как и влияния серной кислоты на разложение природных фосфатов, может быть, осуществляться по двум альтернативным направлениям:

1) при постоянной норме расхода водородных ионов, т.е. с частичной замены части фосфорной кислоты на серную;

2) при постоянной массовой норме расхода фосфорной кислоты, т.е. с дополнительным введением серной. В обоих случаях необходим определенный расход фосфорной кислоты.

Увеличение нормы расхода фосфорной кислоты (ΔH) в соответствии с работами [7] можно рассчитать по следующей формуле:

$$\Delta H = H / 1 - (3 \cdot 142G / 7 \cdot 98x) - H = H(A / 1 - A),$$

где $A = 0,621 G/x$; G – количество H₂SO₄, вводимой на 100 ч. Фосфата ч.,

x – содержание P₂O₅ в природном фосфате, %.

Увеличение нормы расхода дает возможность ускорить вскрытие коттрельной пыли и увеличить полноту его разложения в загустевающей пульпе [8,9].

Промышленная эксплуатация камерной схемы с применением добавки серной кислоты показывает [10], что увеличение степени разложения в камере ниже теоретического и соответствует образованию фосфорной кислоты [11- 14].

Специфика влияния применяемых кислоты на кинетику вскрытия фосфорсодержащего шлама и коттрельного пыли может быть оценена на основе исследований топохимических особенностей взаимодействия фосфорсодержащего шлама и коттрельной пыли с соответствующими растворами. Кристаллизация сульфата кальция затрудняет диффузию водородных ионов к поверхности растворяемого минерала. Показано что при взаимодействии зерен фосфорсодержащего шлама и коттрельной пыли с растворами, содержащими 10-25% P₂O₅, размер осаждающихся кристаллов гипса мало зависит от количества кислот в исходной смеси и составляет в среднем 30-50мкм. В этих условиях кристаллы сульфата образуют на поверхности фосфорсодержащего шлама и коттрельной пыли рыхлый, неориентированный, легкопроницаемый для кислот. По мере дальнейшего увеличения массовой доли P₂O₅, образуют менее рыхлое и более упорядоченное покрытие.

При изучении кинетики разложения фосфорсодержащего шлама и коттрельной пыли, были учтены положения исследований, приведенные выше.

Для получения дополнительной информации, с целью раскрытия механизма разложения фосфорсодержащего шлама и коттрельной пыли солевыми растворами, в частности электроактивированными растворами с добавками КМЦ и куриного помета, готовый продукт исследовался с помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора INCA Energy (Oxford INSTRUMENTS) установленного на растровом электронном микроскопе ISM-649LV(IED).

Результаты анализов приведены на рисунке 1. Съёмки на РЭМ проводили при увеличении 1000 и 10000. Из рисунка 1 видно, что образцы имеют, в основном, аморфную структуру с небольшим включением металлов. На рисунке 1, показано присутствие элементарного фосфора. В пересчете на фосфорный ангидрид содержание его составило P₂O₅общ – 36,5%.

Как показали исследования, в состав готового органоминерального удобрения входит кальций, который при разложении переходит в сульфат кальция. Анализ рентгенограммы показал возможность образования сульфата магния и мономагнийфосфата. Многие кислоторастворимые силикаты (нефелин, глауконит, каолин, силикаты магния) в результате разложения серной кислотой, переходят в кремневую кислоту, которая, в свою очередь, реагирует с фтористым водородом с образованием SiF_4 .

Часть SiF_4 удаляется в газообразном виде, другая же превращается в кремневотрихлоридную кислоту, которая в дальнейшем остается в готовом продукте. Кремнефтористая кислота частично взаимодействует со щелочами, образуя малорастворимые кремнефториды натрия или калия. Оксиды железа и алюминия после разложения солевыми растворами, переходят в раствор и реагируют с фосфат-ионами, при сушке в дальнейшем образуя соединения RPO_4 (где R – ионы Al или Fe).

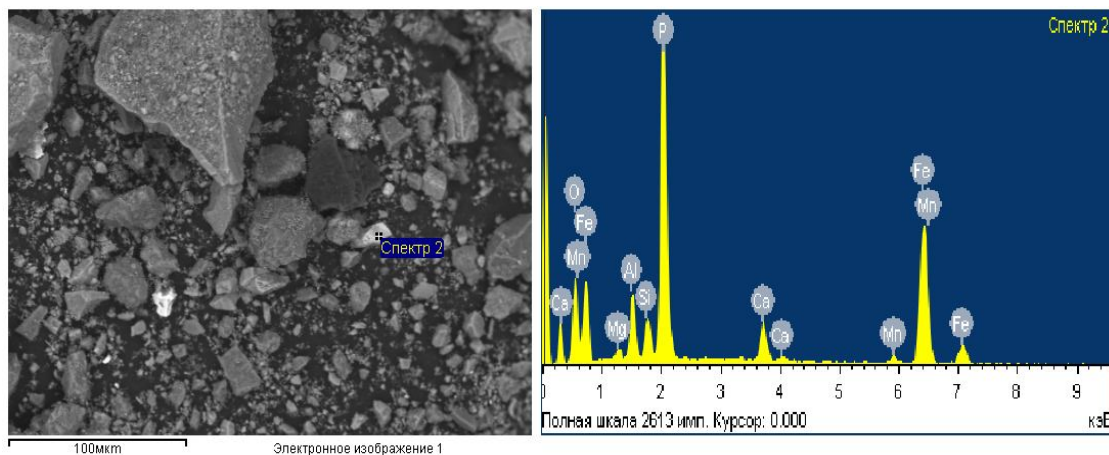


Рис. 1. Содержание P_2O_5 в готовом продукте при разложении солевыми растворами с добавками КМЦ и куриного помета.

В результате $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}$ в готовом продукте снижается за счет взаимодействия с различными соединениями, образуя фосфатные соединения, включая оксиды железа и алюминия. Такие соединения как K, Na, Ti практически полностью переходят в простой суперфосфат. Исследования готового продукта позволило установить, что основные компоненты фосфорсодержащего шлама и коттлевой пыли переходят, при разложении шламов солевыми растворами, в соединения $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, тем самым обогащая минеральные удобрения щелочными металлами [15].

Из приведенных экспериментальных данных можно сделать вывод, что использование электроактивированного раствора для разложения фосфорсодержащего шлама и коттлевой пыли с применением КМЦ, частично гидролизованного куриным пометом, с целью улучшения качественных характеристик органоминеральных удобрений не только приемлемо, но и желательно.

Технологический процесс представлен следующими операциями.

Куриный помет с влажностью 60-80% заливают в емкость, в которую добавляют активированную воду с $\text{pH} < 1$ и проводят разложение в течение 30-60 минут. В результате реакции происходит уничтожение яиц и личинок гельминтов и мух, множество микроорганизмов, среди которых нередко встречаются возбудители опасных заболеваний. Активированная вода ускоряет процесс ферментации куриного помета и осуществляет микробиологическую трансформацию труднодоступных органических и неорганических соединений. В результате данного процесса образуется масса, которая обогащает почву биологическим азотом, обладает ростостимулирующим действием, не оказывая отрицательного воздействия на плодородие почвы. По окончании процесса разложения помета микроорганизмы теряют свою жизнеспособность и способность к размножению. Затем техногенные отходы фосфорного производства, в частности, коттлевую пыль загружают в экструдер, в который подают птичий помет в соотношении 1:1 и 1,0% КМЦ.

Для проведения экспериментов использовались техногенные отходы фосфорного производства ТОО «Казфосфат» (эксперимент №1) и бывшего ЧПО «Фосфор» (эксперимент №2).

Химический состав бывшего ЧПО «Фосфор» имел химический состав фосфорсодержащего шлама, масс %: $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}$ – 10,0; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв}}$ – 6,0; K_2O – 4,18; Na_2O – 0,31; нерастворимый остаток – 50,26;

CaO – 9,53; MgO – 2,04; S – 0,41; Al₂O₃ – 0,61; Fe₂O₃ – 0,56; C – 5,76; F – 0,45; As – 1,1; Σмет – 0,28.

Химический состав коттрельной пыли (предприятие ТОО «Казфосфат»), масс %: P₂O₅общ – 42,2; P₂O₅суб – 17,12; P₂O₅в/р – 10,26 K₂O – 29,3; Na₂O – 1,4; нерастворимый остаток – 50,26; CaO – 8,5; MgO – 2,4; S – 0,41; Al₂O₃ – 0,98; Fe₂O₃ – 1,1; C – 5,76; F – 0,45; As – 0,0015; Σмет – 0,28.

Химический состав птичьего помета, масс %: вода 56,6; органическое вещество – 25; N-1,6; P₂O₅общ – 1,5; K₂O – 0,8-1; CaO – 2,4.

При перемешивании происходит разложение коттрельной пыли и птичьего помета раствором после электроактивации и КМЦ. В результате гетерогенной реакции между фосфатами, присутствующими в коттрельной пыли и частично в птичьем помете, происходит взаимодействие ионов H⁺ и PO₄⁻³ с образованием малодиссоциированной H₃PO₄. Сульфат-ионы связывают ионы кальция и преобладающее их количество выделяется в относительно большом объеме раствора при различном Т:Ж в виде малорастворимого сульфата кальция. Растворение фосфатов в кислотах лимитируется скоростью диффузии ионов водорода из объема раствора к поверхности частиц фосфата или ионов кальция из пограничного слоя в объем раствора. В области высоких концентраций вязкость растворов кислот значительно увеличивается, что замедляет диффузию ионов и дополнительно уменьшает скорость растворения фосфатов. Таким образом, концентрация ионов водорода и вязкость раствора являются основными факторами, определяющими скорость растворения фосфатов в кислоте [7]. Данный механизм объясняет повышение основных форм в органоминеральных удобрениях P₂O₅общего, P₂O₅субоваемого и P₂O₅водорастворимого. Присутствие в готовом удобрении КМЦ обеспечивает органоминеральному удобрению высокие прочностные характеристики. После экструдера проводится сушка органоминерального удобрения при температуре 90-100⁰С. Затем органоминеральное удобрение подается на рассев и грохочение. Завершается процесс в отделении фасовки.

Содержание основных питательных веществ в полученном органоминеральном удобрении в сравнении с другими удобрениями приведены в таблице 2.

Сравнительный анализ показал, что содержание P₂O₅ в техногенных отходах ТОО «Казфосфат» составляет 16,52%, а в отходах ЧПО «Фосфор» 10,2%. Это свидетельствует о том, что шламонакопители в ЧПО «Фосфор» уже устарели и они не находятся под слоем воды, то есть постоянно окисляются. А присутствие содержание K₂O в отходах ТОО «Казфосфат» 26,5% позволяет получить удобрения типа NPK.

Кроме того, удобрительный состав органоминерального удобрения содержит биологически-активных веществ: лизина- 0.7-0.8%; гистидина- 0.15-0.2%; аргинина- 0.35-0.42%; аспаргиновой кислоты- 1.01-1.02%; треонина- 0.5-0.6%; серина- 0.5-0.7%; глутаминовой кислоты- 1.2-1.3%; пролина- 0.2-0.3%; глицина- 1.1-1.3%; аланина- 0.7-0.8%; валина- 0.6%4 изолейцина- 0.4-0.5%; лейцина- 0.67-0.85%; тирозина- 0.17-0.2%; фенилаланина- 0.36-0.45%.

Таблица 2. Содержание основных питательных веществ в органоминеральном удобрении

Элемент	Вид удобрений				
	Предлагаемое удобрение (эксперимент№1)	Предлагаемое удобрение (эксперимент№2)	Навоз КРС	Кемира Комби	Нитроаммофоска
N	2.8-4,2	3,5	0.41	14.0	17.0
P ₂ O ₅	16,25-18,0	6,62	0.19	11.0	17.0
K ₂ O	20,1-26,5	4,18	0.41	25.0	17.0
Влажность	10,2	10,4	78,5	10,0	10,0
органики	45-50	45-50	25	-	-
CaO	16,92	11,2	-	-	-
Mg	9,7	9,0	-	1.4	-
S	0.8	0.8	-	1.8	-
Fe	2,27	2,13	-	0.1	-
Cu	0.0059	0.0045	0.0004	0.01	-
Mn	0.5	0.45	0.005	0.1	-
Zn	0.03	0.032	0.002	0.01	-

Как видно из экспериментальных данных, органоминеральное удобрение, полученное с

применением техногенных отходов ТОО «Казфосфат», более концентрированное и имеет больше полезных и усвояемых форм фосфорного ангидрида.

Полученное органоминеральное удобрение соответствует удобрению NPK, отличается высоким качеством при содержании полезных веществ более 80%.

Дополнительно проведены исследования по получению и производству минеральных удобрений из смеси фосфорного шлама и коттрельной пыли, сульфатом аммония и гуминовой кислоты, где сульфат аммония использовался для увеличения азотной составляющей, а гуминовая кислота с pH = 0,760 использовалась в качестве заменителя серной, азотной или фосфорной кислот. Вещественный состав фосфорного шлама и коттрельного молока приведен выше.

Результаты, полученные на растровом электронном микроскопе, показали, что в фосфорном шламе и коттрельной пыли преобладают минералы - силикаты кальция, диопсид и алюмосиликаты калия, с включениями фосфатных соединений кальция [16].

Экспериментальными данными было принято соотношение фосфорного шлама к коттрельной пыли 2:1. Основные параметры, в частности температурный режим процесса разложения, расходные показатели 30% -ного раствора сульфата аммония и гуминовой кислоты, условия проведения процесса аммонизации и характеристика готового продукта приведены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты исследований процесса разложения смеси фосфорного шлама и коттрельной пыли в среде водного раствора сульфата аммония и гуминовой кислоты (условия опыта: температура 60⁰С, удельный расход 30% % (NH₄)₂SO₄) 0,15 л/кг, гуминовой кислоты 0,10 л/кг)

Характеристика готовой продукции					
№	P ₂ O ₅ усвояемое,%	P ₂ O ₅ водорастворимое,%	N,%	выход готового продукта	гуминовая кислота в составе готового продукта
1	31,20	18,0	10	10	7
2	33,75	20,10	10	10	10
3	31,75	15,62	10	10	10
4	36,5	30,6	10	10	15
5	32,25	22,5	10	10	15

Исследования показали, что максимальное содержание P₂O₅ усв , P₂O₅ в/р и азота в готовой продукции наблюдается при удельном расходе гуминовой кислоты 0,20 литра на килограмм смеси фосфорного шлама и коттрельной пыли.

Изучены физико-химические особенности, полученного на основе фосфорного шлама и коттрельной пыли, комплексного азот-фосфорсодержащего минерального удобрения. С использованием растрового электронного микроскопа выполнен поэлементный и минералогический анализ его состава. Результаты микроскопических исследований [10], дали возможность получить изображение поверхности исследуемых образцов и спектров отдельных точек, с представлением поэлементного и процентного состава, а также дифракционных максимумов отдельных элементов с высоким пространственным разрешением и требуемой глубиной полязрений.

Микроскопический снимок и результаты элементного анализа комплексного минерального удобрения представлены на рисунке 2 и в таблице 4.

Из рисунка 2 следует, что поверхность анализируемого шлифа характеризуется высокой светопропускающей способностью. Результаты элементного и весового анализа свидетельствует о том что удобрения относится к комплексным минеральным удобрениям. Как следует из таблицы 4, основными составными минералами полученного продукта являются соединения P₂O₅ в комплексе с нитросоединениями. В качестве примесных включений присутствуют также K₂O (до 7,03%), NaNO₃ (до 2,59%) и примеси сульфата магния и кальция в пределах 2,57-2,65%. Полученный продукт по содержанию фосфорного ангидрида (53,56%) и азота (11,68%) соответствует аммофосу ГОСТ 18918-85 марки А с примесями цинка [11].

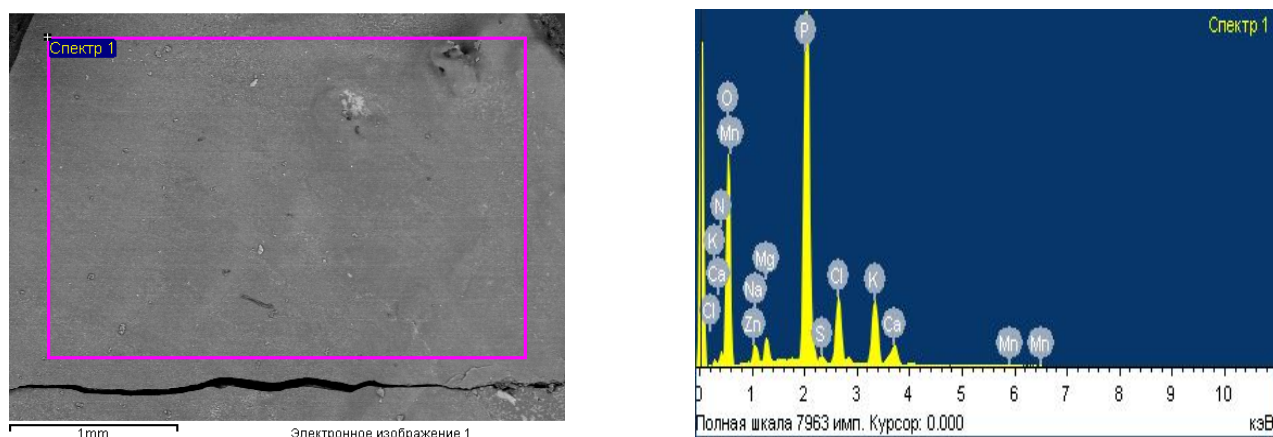


Рис. 2. Микроскопический снимок комплексного минерального удобрения

Таблица 4. Поэлементный состав комплексного минерального удобрения

Элемент	Весовой состав, %	Весовой состав, в пересчете на оксиды, %
N	11.68	11,68
O	48.81	-
Na	1.92	2,59
Mg	1.60	2,65
P	23.38	53,56
S	0.61	1,31
Cl	3.84	-
K	5.84	7,03
Ca	1.84	2,57
Mn	0.18	0,23
Zn	0.27	0,33

Авторами проведены укрупнено-лабораторные испытания по получению органоминеральных удобрений с использованием коттрельной пыли, электроактивированной воды, КМЦ и куриного помета.

Для проведения укрупнено-лабораторных испытаний смонтирована установка, в которую входили основное оборудование: это емкости для приготовления активированных растворов, емкости для слабой серной кислоты, хлорида натрия и репульпатор для равномерного перемешивания. Основное оборудование укрупнено-лабораторной установки входило, это установка для помола коттрельной пыли, грохот для отсева, вибросушилка, экструдер, пушка для сушки готового продукта, а вспомогательное оборудование включало установку насосного оборудования, запорную арматуру (вентили, задвижки) и установка трубопроводов.

Техногенные отходы в частности фосфорсодержащий шлам и коттрельное молоко предварительно высушенные поступали на помол в шаровую мельницу. Опытной промышленной установка отражена на рисунке 3.

СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ УДОБРЕНИЙ

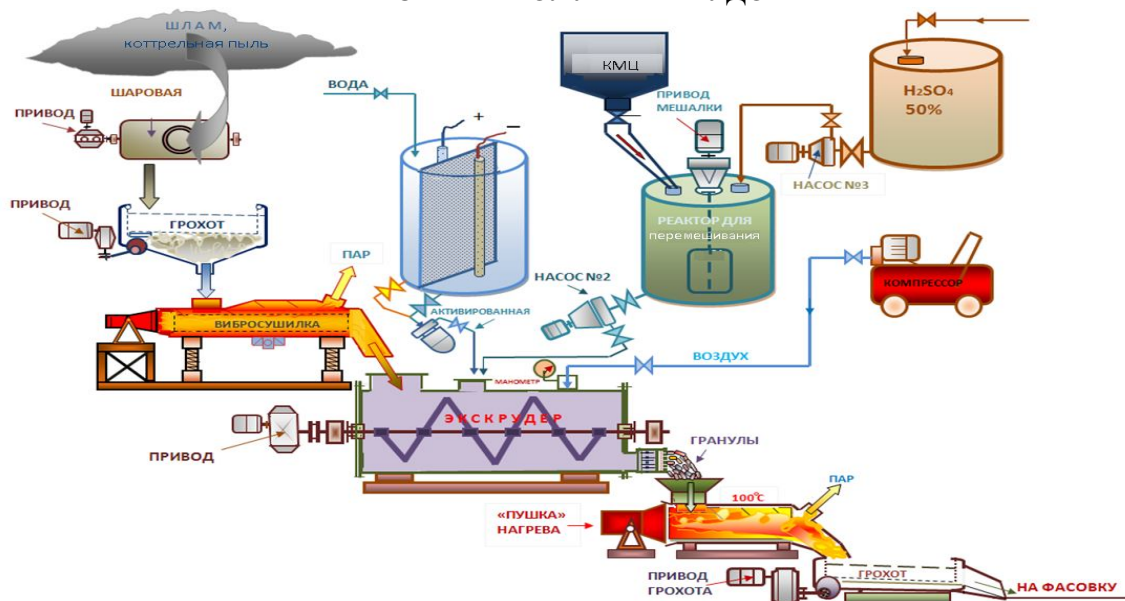


Рис. 3. Укрупненно-лабораторная установка для проведения испытаний по выщелачиванию фосфорсодержащих шламов и котельного молока.

После помола фосфорсодержащий шлам и котельная пыль подавалась на грохочение и с фракцией 0,1 мм поступала в вибросушилку для удаления влаги до 4%. После вибросушилки фосфорсодержащий шлам и котельная пыль подавалась в экструдер.

Предварительно вода подвергалась электрохимической активации - анодной и катодной. Анолит подавался при помощи насосов в экструдер. Для приготовления рабочих растворов использовались 1,0% КМЦ. Данная смесь готовилась в дополнительном реакторе, затем насосами подавалось в экструдер.

В экструдере происходит перемешивание материала и за счет избыточного давления создаваемое компрессором обработанный фосфорсодержащий шлам и котельная пыль с определенной фракцией поступает в сушилку. При сушки готового материала, которая создается при помощи электрической пушки, материал поступает на просев и в дальнейшем на линию фасовки готового продукта.

Представленная укрупнено – лабораторная установка может быть использована для производства комплексных минеральных удобрений, в которых также применяется для выщелачивания фосфорсодержащего шлама и котельной пыли сульфата аммония и гуминовой кислоты.

Разработанная технология и технологический процесс производства органоминеральных удобрений имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными способами их получения, применяемыми в нашей стране и за рубежом:

- сушка и гранулирование органоминеральных удобрений (в основном, барабанными сушилками);

- высокое качество гранулированного органоминерального удобрения, достигаемое за счёт высокодисперсного состояния частиц и относительно мягких условий формирования гранул, при которых не происходит разрушения питательных веществ куриного помёта при достаточной степени его обеззараживания;

- высокая плотность гранулированного помёта (в два раза выше, чем плотность сухого помёта, получаемого по существующим технологиям), что позволяет уменьшить расходы на тару, транспортировку и складские помещения;

- высокая сыпучесть, возможность получения сферических гранул требуемого размера, что обеспечивает технологичность внесения органоминерального удобрения в почву.

При разработке технологической схемы предлагаемой технологии для промышленного производства необходимо провести следующие мероприятия. Для усреднения сырья в летний период

специальной техникой необходимо провести перемешивание (усреднение), для того чтобы фосфорсодержащий шлам и коттрельная пыль имела однородный состав по фосфорному ангидриду. Остаточное количество фосфора при таком способе должно полностью окислиться на воздухе. При подаче фосфорсодержащего шлама и коттрельной пыли на склад он должен подаваться на грохочение. Грохочение проводится с целью удаления посторонних предметов (металла, гальки и др). Грохота устанавливаются непосредственно на площадке шламонакопителя. Загрузка грохота осуществляется специальной техникой. Пустая порода или посторонние предметы складировуются в определенно отведенные места, затем при необходимости засыпаются землей с дальнейшей рекультивацией.

Обработанный фосфорсодержащий шлам и коттрельная пыль поступает на склад сырья, где складировуется в объеме необходимом, чтобы предприятие работало в непрерывном режиме (трехмесячный запас – 5,0-6,0 тыс. тонн). На складе предусмотрено дополнительное перемешивание фосфорсодержащего шлама и коттрельной пыли (для усреднения). На заводе предусмотрено складировании серной кислоты, электроактивированной воды, куриного помета, КМЦ, сульфата аммония и гуминовой кислоты. В отделении помола установлены шаровые мельницы. Фосфорсодержащий шлам и коттрельная пыль проходит помол до фракции не более 0,1 мм. После помола сырье подается на грохот, где происходит разделение по фракциям. Крупная фракция после помола возвращается на мельницу, а готовая фракция транспортируется на вибросушилку. После вибросушилки сырье подается в экструдер.

Отдельно готовится узел для подготовки КМЦ. При определенном соотношении Т:Ж в реактор подается концентрированная серная кислота. В реакторе готовится смесь, которая затем подается в экструдер. После экструдера готовое удобрение подается на сушку. Пройдя сушку, удобрения подается на фасовку. Технологическая схема предлагаемой технологии представлена на рисунке 4.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

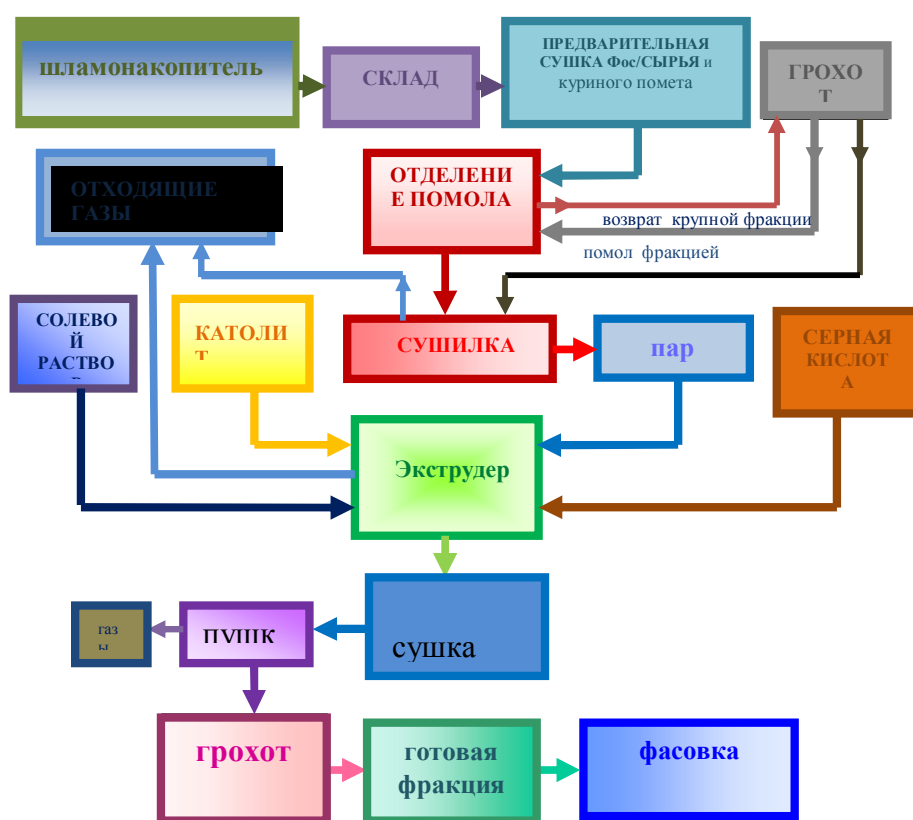


Рис. 4. Технологическая схема производства органоминеральных удобрений.

Предложенная технология и оборудование запатентованы. Полученное удобрение является быстродействующим органоминеральным удобрением пролонгированного действия, представляет собой гранулы правильной сферической формы и может вноситься в почву с помощью имеющейся сельскохозяйственной техники.

Преимущества технологии:

- Насыпная плотность гранул составляет 750-800 кг/м³, влажность не превышает 10%, размер гранул 0,5-10 мм.
- В органоминеральном удобрении отсутствуют патогенные микроорганизмы, яйца гельминтов, жизнеспособные семена.
- Сырьем для производства является свежий куриный помет птицы всех возрастов при клеточном содержании влажности 65%, отходы производства фосфора и бытовые отходы.

Органоминеральное удобрение не токсично, при нормальных условиях хранения не склонно к самовозгоранию.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Батъкаев Р.И., Молдабеков Ш.М. Проблемы техногенных ресурсов в производстве фосфора // Наука и образование Южного Казахстана. Шымкент. №5(40), 2004, с.45-48.
- [2] Инновационный патент РК № 23468. Способ получения фосфатного удобрения. Бишимбаев В.К., Батъкаев Р.И., Батъкаева Н.Р., Бишимбаев К.В. опуб. 15.12.2010, бюл. №12.
- [3] Батъкаев Р.И., Бишимбаев В.К., Батъкаева Л.Р., Дыгай Л.В., Евдокимова Е.Г. Электрохимическая активация водно-солевых растворов в производстве минеральных удобрений // Вестник КазНТУ. – №1(95). – 2013. – С. 303-307.
- [4] Бахир В.М., Задорожный Ю.Г., Леонов Б.И., Паничев С.А., Прилуцкий В.И., Сухова О.И. // Электрохимическая активация: история, состояние, перспективы. – М.: ВНИИИМТ, 1999. – 256 с.
- [5] Батъкаев Р.И., Бишимбаев В.К., Батъкаева Л.Р., Дыгай Л.В., Евдокимова Е.Г. Электрохимическая активация водно-солевых растворов в производстве минеральных удобрений // Вестник КазНТУ. - №1(95%). – 2013. – с.303-307.6.
- [6] Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. – Л.: Химия, 1968. – 351 с.
- [7] Позин М.Е. Технология минеральных солей Л, 1974г.- 512 с.
- [8] Чепелевский М.Л., Бруцкус Е.Б. Суперфосфат. Физико-химические основы производства. – М: Госхимиздат, 1958. -272 с.
- [9] Орехов И.И., Власова Т.Л. // Хим. Пром.-1975.- №10.-С.755-757.
- [10] Шестаков В.И., Анташевский А.В., Белюга И.И., и др. // Хим. Пром. - 1972. -№9.-С.670-672.
- [11] Позин М.Е. Зинюк и др. // Хим.пром.- 1972.-№9. – С.677-679.
- [12] Абашидзе Э.И., Шпунт С.Я. // ЖПХ -1969. –Т.42.-№2.- 293-300; Исследования в области неорганической технологии /Под. Ред. М.Е.Позина и Н.И.Никитина –М.: Химия, 1972.-С. 58-66.
- [13] Позин М.Е., Зинюк Р.Ю.,Б.Д. // Технология минеральных удобрений. Физико-химические и прикладные исследования: тр.каф. ТНВ ЛТИ им. Ленсовета.-1976. – Вып.5.-С.48-53.
- [14] Фомичева Т.И., Шапкин М.А., Зинюк Р.Ю. //Технология минеральных удобрений: Межвуз. Сб. науч.тр.-Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1979.- С.19-25.
- [15] Батъкаев Р.И., Батъкаев И.И., Бишимбаев В.К., Дыгай Л.В., Евдокимова Е.Г. Комплексное использование техногенных отходов в производстве органоминеральных удобрений // Химический журнал Казахстана. -№2(42). – 2013. с-106-113.
- [16] Назарбек У.Б., Бестереков У., Петропавловский И.А., Бейсенбаев О.К., Назарбекова С.П. Features of technogenic wastes microstructure of phosphorus production, applicable for obtaining compound fertilizers/ Сборник научных трудов Международной научной конференций «International Conference of Industrial Technologies and Engineering» от 30 августа 2014г, г.Шымкент.

Назарбек Ұ.Б., Батъкаев Р.И., Назарбекова С.П.

Минералды және органоминералды тыңайтқыштар өндірісіндегі жаңа технологиялар

Түйіндемесі. Соңғы жылдарда техногенді қалдықтардың қоршаған ортаға деген әсері еліміздің көптеген аймағында табиғи апаттардың зиянына сай келетіндей дәрежеге артты. Қоршаған ортаға зиянды әсер етуде минералды тыңайтқыштарды, соның ішінде фосфорқұрамдас тыңайтқыштарды, өндіру және қолдану елеулі орынға ие. Минералды және органоминералды тыңайтқыштар өндірісінің әлемдік тәжірибесінде фосфатты шикізатты және оны өңдеу өнімдерін экологиялық бақыланатын химиялық элемент-қоспалардан тазартудың техникалық шешімі және технологиялық үрдістері өз әлеуетін толық қолдана алмауда.

Кілттік сөздер: техногенді қалдықтар, фосфорлы шлам, минералды тыңайтқыштар, коттрель шаңы.

Nazarbek U., Batkaev R.I., Nazarbekova S.P.

New technologies in production of mineral and organo-mineral fertilizers

Summary. The technogenic wastes on the environment in recent decades has become in many regions of the Republic comparable with the impact of natural disasters. A certain share of the total negative impact on the environment is making the production and use of mineral fertilizers, especially phosphorus. In world practice, the production of mineral and organic fertilizers is far from being fully use technical solutions and processes phosphate pre-treatment of raw materials and by-products from environmentally controlled chemical elements - impurities.

Key words: industrial waste, phosphorus sludge, fertilizer, boiler dust.

УДК 622.7:621.793

Св.С. Квон, А.Е. Омарова, А. Зиядаева, А. Досимбекова
(Карагандинский государственный технический университет,
Караганда, Республика Казахстан, Erkezhan_2301@bk.ru)

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ СПЛАВА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ CR-NI-CO

Аннотация. Изучалось влияние термообработки на структуру и некоторые свойства сплава ЭИ867. Проведены лабораторные исследования по изменению температуры закалки и использования двухступенчатого старения при 700⁰С и 1050⁰С. Высокотемпературная стадия старения позволяет предотвратить возможную коагуляцию фаз внедрения при длительной эксплуатации. В процессе исследований контролировался балл зерна, количество фаз внедрения, предел прочности и предел длительной прочности. Предлагаемая термообработка позволяет сократить время обработки на 25% при сохранении свойств на прежнем уровне.

Ключевые слова: жаропрочность, термообработка, балл зерна, старение, фазы внедрения, длительная прочность, коагуляция.

Сплав ЭИ 867 (химический состав приведен в таблице 1) используется при изготовлении лопаток и других деталей турбин, работающих в течение достаточно длительного времени при температуре не более 900⁰С. Упрочнение сплава и достижение достаточно высоких показателей жаропрочности (скорость ползучести и предел длительной прочности) достигаются за счет выделения интерметаллидных и карбидных фаз в легированной γ - матрице [1].

Таблица 1. Химический состав сплава ЭИ86

C	Ni	Si	Mn	Cr	Co	Al	W	Mo	B	Ce	Fe менее
0.1	58.9	0.6	0.3	10.5	5.5	4.5	5.5	10.5	0.02	0.02	3.5

Классической термообработкой этого сплава является закалка на воздухе с 1100-1200⁰С в течение 4 часов и последующее старение при 960-980⁰С в течение 6-8 часов [2]. Однако в литературе встречаются и другие режимы термообработки [3,4], которые предусматривают закалку с более низких температур (850⁰С) без последующего старения, но при этом уровень жаропрочных свойств меняется незначительно.

Авторы работ [3,4] объясняют этот факт тем обстоятельством, что жаропрочность достигается не только за счет влияния структуры, но, главным образом, за счет химического состава, т.е. природой образующихся фаз внедрения. Между тем, согласно классической теории легирования жаропрочных сплавов, главным фактором, определяющим жаропрочность, является наличие крупного зерна в структуре и характер распределения упрочняющих фаз, т.е. именно структурный фактор. Надо отметить, что даже небольшое различие в режимах термообработки при сохранении свойств, имеет большое практическое значение, т.к. по сути, определяет продолжительность, а, следовательно, и производительность процесса термообработки. Для уточнения этого обстоятельства были проведены дополнительные исследования по влиянию термообработки на жаропрочные свойства сплава ЭИ867.

Упрочнение сплавов типа ЭИ867 достигается за счет образования крупного зерна и степени пересыщения твердого раствора при закалке, а затем количества и характера распределения фаз