

Аннотация

Работа посвящена исследованию конверсионного способа получения бесхлорных водорастворимых NPK удобрений на основе технических реагентов – галургического хлористого калия, экстракционной фосфорной кислоты или аммофоса. Установлены оптимальные технологические условия и режим ведения процесса. Предложен наиболее рациональный метод утилизации отработанных конверсионных растворов - получение на их основе суспендированных жидких комплексных удобрений

Summary

This work is devoted to research of a conversion way of reception water-soluble NPK fertilizers without chlorine in its content on the basis of technical reagents - potassium chloride, extraction phosphoric acid or ammophos. The optimal technological conditions and mode of conducting process are established. The most rational method of salvaging of the fulfilled conversion solutions - reception on their basis of the liquid suspended complex fertilizers is offered.

УДК 661.631.85

**КОМБИНИРОВАННОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ  
МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ  
НА ФОСФОРИТСОДЕРЖАЩИЕ СИСТЕМЫ С ЦЕЛЬЮ  
ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ NPK УДОБРЕНИЙ И  
КОРМОВЫХ ОБЕСФТОРЕННЫХ ФОСФАТОВ**

***М.Т. Соколов, С.В. Антипов***

*Учреждение образования «Белорусский  
государственный технологический университет»*

Современное сельское хозяйство невозможно без применения минеральных удобрений и кормовых добавок для животных. При потребности в фосфорных удобрениях порядка 250 тыс. т (на  $P_2O_5$ ) сельское хозяйство получает 1/3 от требуемого, а это, как известно, может вызвать падение продуктивности животноводства и растениеводства [1].

Не менее тревожный дисбаланс ощущается и в потреблении кормовых фосфатных добавок, потребность в которых составляет 110 тыс. т (на монокальцийфосфат).

Одним из перспективных, но в настоящее время недостаточно изученных направлений интенсификации химического взаимодействия является механохимическая активация (МХА) компонентов реагирующей системы. Сущность механохимической активации заключается в иницировании и (или) ускорении химических превращений, при наложении на реагирующие вещества механического воздействия, вызывающего деформацию структуры твердых реагентов и кавитационные явления в жидкой фазе.

Механические напряжения могут влиять на реакционную активность веществ различными способами: изменением термодинамических потенциалов реагентов и, как следствие, смещением равновесия; изменением механизма химической реакции и уменьшением энергии активации ее отдельных стадий; деформационным перемещением частиц вещества, в объеме и, как следствие, снятием (уменьшением) транспортных затруднений.

Исследования по МХА взаимодействия в системе фосфат кальция – сульфат аммония, проведенные в лаборатории кафедры ТНВ и ОХТ, показали интересный результат: растворимость фосфата кальция в растворах, имитирующих почвенные, увеличилась в 1,5-2,0 раза.

Большой теоретический и практический интерес вызывают исследования по комбинированному воздействию механохимической и термической активации.

Как известно, непосредственное внесение фосфоритной муки в почву малоэффективно, т.к. фосфор входит в состав химически устойчивого фторкарбонатапатита, который в почвенных растворах практически нерастворим [2]. Существенно повысить растворимость (усвояемость)  $P_2O_5$  фосмуки можно, оказав комбинированное воздействие на структуру апатита путем его механической и (или) термической активации в присутствии физиологически кислых добавок, например, сульфата аммония.

В качестве исходного сырья для получения комплексных удобрений использовали фосфоритную муку Полпинского и Кингиссепского месторождений, сульфат аммония – побочный продукт производства капролактама на ГП РУП «ГПО Азот», хлорид калия, выпускаемый на ПО «Беларускалий» в следующих массовых соотношениях ( $P_2O_5:N_2=1:1$ ) и ( $P_2O_5:N_2:K_2O=1:1:1$ ). Результаты механохимической (в планетарной мельнице) и термической (200 °С) активации представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты экспериментальных исследований

Наименование		Продолжительность активации, мин.				
		0	5	10	15	20
Механохимическая активация						
$P_2O_5:N_2=1:1$	Лимонная растворимость, %	4,21	9,185	9,070	8,605	8,655
	$P_2O_{5\text{св}}/P_2O_{5\text{общ}}$ , %	59,87	93,1	91,1	87,2	87,7
$P_2O_5:N_2:K_2O=1:1:1$	Лимонная растворимость, %	3,87	7,83	7,80	7,65	7,51
	$P_2O_{5\text{св}}/P_2O_{5\text{общ}}$ , %	67,69	92,00	91,66	89,89	88,25
Термическая активация (200 °С)						
$P_2O_5:N_2=1:1$	Лимонная растворимость, %	4,21	7,285	8,205	7,600	7,660
	$P_2O_{5\text{св}}/P_2O_{5\text{общ}}$ , %	59,87	73,8	83,1	77,0	77,61
$P_2O_5:N_2:K_2O=1:1:1$	Лимонная растворимость, %	3,87	6,82	6,49	6,87	6,67
	$P_2O_{5\text{св}}/P_2O_{5\text{общ}}$ , %	67,69	80,14	76,26	80,67	78,32

Была проведена также механохимическая активация смесей Полпинской (Кингиссепской) фосфоритной муки с сульфатом аммония и хлоридом калия на барабанной шаровой мельнице. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Механохимическая активация

Наименование	Время обработки, мин.						
	0	10	20	30	40	50	60
Полпинск $P_2O_{5\text{св}}/P_2O_{5\text{общ}}$ , %	67,69	79,76	82,37	83,31	84,62	84,38	83,67
Кингиссеп $P_2O_{5\text{св}}/P_2O_{5\text{общ}}$ , %	30,42	37,45	38,55	44,38	47,19	53,61	55,02

В проведенных нами исследованиях установлено, что наибольший эффект механической активации фосфоритов достигнут в планетарных мельницах в присутствии соактивируемой добавки – сульфата аммония, и с последующей термообработкой смеси при температурах до 200 °С. Учитывая то, что разрабатываемое производство механохимически активированных сложносмешанных удобрений будет достаточно крупнотоннажным, основной аппарат – активатор – должен быть непрерывного действия. Именно поэтому в дальнейших исследованиях в качестве активатора была использована барабанная шаровая мельница непрерывного действия.

Учитывая то, что потери пылевидных удобрений, типа фосфоритная мука, на стадиях получения, транспортирования и внесения в почву достигают 50 %, представляло интерес исследовать процесс грануляции полученной пылевидной сухой активированной смеси. Был разработан и изготовлен комбинированный аппарат непрерывного действия, выполняющий функции гранулятора экструзивного действия и сушилки кипящего слоя.

В дальнейшем нами были наработаны опытные образцы (с содержанием усваиваемой формы фосфора более 80 %), которые в настоящее время находятся на агрохимических испытаниях. Их состав представлен ниже.

1) Гранулированное азотно-фосфорно-калийное удобрение на основе фосфоритной муки, сульфата аммония и хлорида калия с соотношением N:P:K=1:0,7:1,35, содержание азота, фосфора ( $P_2O_5$ ) и калия ( $K_2O$ ) составило соответственно 9,41 %, 6,59 % и 12,71 %;

2) Порошкообразное азотно-фосфорно-калийное удобрение на основе фосфоритной муки, сульфата аммония и хлорида калия с соотношением N:P:K=1:0,55:0,85, содержание азота фосфора ( $P_2O_5$ ) и калия ( $K_2O$ ) составило соответственно 11,08 %, 6,09 % и 9,41 %.

Кормовые обесфторенные фосфаты в Республике Беларусь не производятся, и их приходится закупать по цене 260-380 долларов США за 1 тонну. Возможное решение данной проблемы – организация в РБ собственного производства, например, обесфторенных фосфатов, которые можно успешно применять и в качестве удобрения и в качестве кормовых добавок.

Как известно, все кислотнотермические и термические методы получения кормовых обесфторенных фосфатов характеризуются высокой энергоемкостью. Это связано с высокой температурой гидротермического обесфторивания (1200 – 1450 °С) [3].

Нами была исследована возможность снижения температуры при термическом обесфторивании смеси фосфоритная мука – экстракционная фосфорная кислота (ЭФК), с целью получения кормовых обесфторенных фосфатов. Для этого фосфоритная мука изначально обрабатывалась в планетарной или барабанной шаровой мельницах, смешивалась с ЭФК, гранулировалась и только затем полученная смесь подвергалась гидротермическому обесфториванию.

Предварительная механохимическая активация фосфоритсодержащей смеси позволила снизить температуру гидротермического обесфторивания до 800 °С, при продолжительности обжига – 20 минут.

Преимуществами данного способа переработки фосфатного сырья с получением КОФ применительно к условиям РБ заключаются в следующем: возможность использования доступного и недорогого фосфатного сырья; незначительные капитальные затраты на организацию производства; наличие квалифицированных инженерных и рабочих кадров; малостадийность и малоотходность предлагаемой технологии.

В качестве исходного сырья предлагается использовать фосфоритную муку Полпинского месторождения (содержание  $P_2O_5$  – 18,5 %) и неупаренную экстракционную фосфорную кислоту ГХЗ (содержание  $P_2O_5$  – 27,3 %, при содержании фтора  $\approx$  1,5 %).

Продукт – КОФ – представляют собой светлые пористые гранулы. Содержание  $P_2O_5$ , растворимой в 0,4 н растворе HCl, составляет более 33 %, а относительное содержа-

ние усвояемой  $P_2O_5$  – более 96 %. Мольное отношение  $CaO/P_2O_5$  может варьироваться в пределах  $1,9 \div 2,5$ . Степень обесфторивания составляет 90 – 95 %, а остаточное содержание фтора в образцах менее 0,2 %.

Технико-экономические расчеты показывают, что комбинированное (механохимическое и термическое) воздействие позволяет снизить себестоимость производства КОФ  $\approx$  на 25-30 %.

Список использованных источников.

1. Андреев Н.В., Бродский А.А. Производство фосфорных удобрений. – М.: Химия, 1987. – 464 с.
2. Калинин К.В. Фосфорные удобрения и их применение. – М.: Химия, 1967. – 238 с.
3. Технология фосфорных и комплексных удобрений. / под ред. Эвенчика С.Д., Бродского А.А. – М.: Химия, 1987. – 464 с.

Аннотация

Материал представляет собой экспериментальные результаты и показывает значение предварительной механохимической активации на фосфоритсодержащие смеси в процессе получения комплексных удобрений и кормовых обесфторенных фосфатов.

Summary

The material represents experimental results and shows importance preliminary mechanochemical activation on phosphorus containing mix during reception of complex fertilisers and fodder without fluorine phosphates.

УДК 678.02

**РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ СРЕД И ТЕХПРОЦЕССОВ  
ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЗАЩИТНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ**

**А.В. Павлов, С.А. Вихарев,  
Ф.Ф. Комаров, В.В. Григорьев**  
ЗАО «АТВ – ЗАЩИТНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ», НИИ  
прикладных физических проблем  
им. А.Н.Севченко Белгосуниверситета

Взаимодействие лазерного излучения с полимерными материалами позволяет проводить структурную модификацию макромолекул и реализовать специфические свойства полимеров [1]. Так, с использованием азополимерных плёнок возможно получение поляризационно-селективных дифракционных оптических элементов [2]. Полимеры используются для записи элементов интегральной оптики, в частности, дифракционных решёток, что предполагает изменение показателей преломления полимерных слоёв при помощи лазера.

В настоящей работе представлены результаты исследования особенностей возникновения и деградации наведённой анизотропии в плёнках сополимеров, содержащих в боковой цепи азохромофор, а также оценка изменения показателей преломления полимерных слоёв в процессе воздействия лазерного излучения.

Данные исследования позволили разработать защитную метку, содержащую латентное изображение, которая может быть использована для защиты всех видов документов, ценных бумаг, товаров и т.д. от подделок.