

алюмосиликата, боросиликаты в Н-форме [6]. Известны также варианты технологических процессов превращения легких алканов и олефиновых углеводородов с использованием цеолитных катализаторов [7, 8].

И в рассматриваемом случае добавки имеющие кислую природу способствует образованию алкилбензинов. При использовании B_2O_3 и P_2O_5 суммарный выход алкилбензинов составляет 40 и 43% соответственно.

В случае использования MgO имеющую основную природу выход алкилбензина составляет 22%.

Таким образом, экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что нанесенный рутений в присутствии механических добавок кислотной природы обладает алкилирующим свойством и требует детального изучения данного процесса с целью повышения выхода высокооктанового компонента моторных топлив.

Литература

1. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей. М.: Химия, Колос С. 2004. -456 с.
2. Курсы повышения квалификации по катализаторам и каталитическим процессам. Сб. лекций. Новосибирск.: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. 2002. – 375 с.
3. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. Л.: Химия. 1955. – 280 с.
4. Weisz P. // Adv. Catal. 1962. V.13. P.137.
5. Патент США № 4451685. Катализатор дегидрогенизации и способ дегидрогенизации / Alexander Bruce D., Huff George A., Kaminsky Mark P.; опубл. 29.05.84.
6. Заявка № 60-32719 Япония. Способ дегидрирования предельного углеводорода.; опубл. 19.02.85.
7. T.Inui, J. Tarumoto, F.Okarumi, H.Matsudo/Chem. Express.1986.V.1(1) P. 49-82.
8. Боруцкий П.Н., Подклепова Н.М., Варшавский О.М. Международный форум. Топливо-энергетический комплекс России: региональные аспекты. / Сб. материалов. Санкт-Петербург. 2002. С. 138-139.

РУТЕНИЙ КАТАЛИЗАТОРЫНДА АЛКИЛБЕНЗИН АЛУ

А.А. Мельдешов, А.А. Алимжанова, Б.Т. Утелбаев, А.Н. Шолакова

Рутений катализаторы қатысында бутан-бутен фракциясында алкилбензин алуы зерттеуі.

SYNTHESIS OF ALKYL BENZINE ON RUTHENIUM CATALYST

A.A. Meldeshov, A.A. Alimzhanova, B.T. Utelbayev

The synthesis of alkylbenzine on the basis of butan-butene fraction in the presence of ruthenium catalyst was studied.

УДК 547.992+622.32+665.4

ПОЛУЧЕНИЕ ГУМАТСОДЕРЖАЩИХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ ФОСФОРИТА И БУРОГО УГЛЯ

Г.О. Нургалиева, З.К. Баяхметова, У.Ж. Джусипбеков

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», г. Алматы, Казахстан
gulzipal@rambler.ru

Приведены результаты исследования закономерностей процесса получения гуматсодержащих органоминеральных удобрений из фосфорита и бурого угля. Показано, что введение бурого угля в процесс кислотного разложения фосфорита препятствует процессу ретроградации усвояемых форм фосфора, способствует снижению остаточной кислотности пульпы и сокращению продолжительности разложения фосфатного сырья.

Известно, что стандартные туки, полученные кислотными методами переработки фосфатного сырья и представленные простым и двойным суперфосфатами, аммофосом, аммофосфатом и

различными композициями в виде сложных и комплексных удобрений, имеют целый ряд технологических, агрохимических и экологических недостатков. Коэффициент полезного действия этих удобрений остается низким: для азота и калия – 30-40%, для фосфора – 15-20%. Кроме того, почвы Казахстана содержат мало питательных элементов и отличаются худшими водно-физическими свойствами. Одним из наиболее перспективных, агрохимически и экономически целесообразных способов повышения эффективности минеральных удобрений, увеличения урожайности и улучшения качества сельскохозяйственной продукции является разработка и применение экологически безопасных гуматсодержащих органо-минеральных удобрений. Использование таких удобрений способствует значительному снижению дозы минеральных, улучшению структуры и водно-физических свойств почв, повышению валового запаса и подвижных форм питательных веществ, уменьшению кислотности почв.

Из анализа научной и патентной литературы следует, что гуматсодержащие органо-минеральные удобрения получают путем сухого смешения минеральных удобрений или неорганических солей с бурый углем, торфом, лигнином либо с гуминовыми соединениями /1-6/. Однако известные способы малоэффективны, связаны с расходом электроэнергии, созданием особых условий, длительностью и многостадийностью процесса. При этом готовые продукты характеризуются низким содержанием питательных компонентов и коэффициентом усвояемых форм фосфора. Поэтому, возникает необходимость в разработке новых способов получения таких удобрений. В связи с этим, целью данной работы является исследование закономерностей процессов получения гуматсодержащих органо-минеральных удобрений из фосфорита и бурого угля кислотным методом.

В качестве исходных компонентов использовались фосфорит Каратау, следующего состава, мас. %: P_2O_5 – 24,40; CaO – 42,70; MgO – 2,15; R_2O_3 – 2,58; F – 2,31; CO_2 – 2,47; влага – 3,20; п.п.п. – 7,15; н.о. – 13,04, бурый уголь Актюбинского месторождения с содержанием, мас. %: гуминовые кислоты – 51,84; влажность – 18,77; зольность – 19,28.

В ходе проведенных работ исследованы влияние количество бурого угля (50-150 г), нормы кислотного реагента (80-120 от стехиометрически необходимого количества) и времени взаимодействия бурого угля с фосфатнокислой пульпой (10-30 мин) на процесс получения гуматсодержащих удобрений из фосфорита Каратау и бурого угля. В качестве кислотного реагента использовалась фосфорная кислота (20% по P_2O_5) и смесь фосфорной и азотной кислот (25%), где часть фосфорной кислоты заменена на 10 мас.ч. HNO_3 . Процесс получения гуматсодержащих органо-минеральных удобрений осуществлялся в термостатированном стакане при температуре 60 °С в течение 60 мин при постоянном перемешивании. Суспензия высушивалась до постоянного веса при температуре 75-80°С. В готовых продуктах определялось содержание общего и усвояемых форм P_2O_5 , общего азота и выход гуминовых соединений.

Полученные результаты показали (таблица 1), что независимо от природы и нормы кислот повышение количества бурого угля от 50 до 150 г приводит к уменьшению содержания как общего, так и усвояемых фосфатных форм в составе гуматсодержащих органо-минеральных удобрений. Например, при взаимодействии фосфорита в течение 60 мин при температуре 60 °С с 80% от стехиометрии нормой фосфорной кислоты содержание общего P_2O_5 уменьшается от 31,25 до 23,44%, усвояемого P_2O_5 – от 28,30 до 21,58% и воднорастворимого P_2O_5 – от 25,19 до 19,34%, а с 90% от стехиометрии нормой смеси фосфорной и азотной кислот соответственно от 27,78 до 21,30%, от 25,47 до 19,79% и от 22,61 до 17,84%. Однако, как видно из таблицы 1, коэффициенты усвояемых и воднорастворимых форм P_2O_5 возрастает соответственно от 90,56 до 92,06 отн.% и от 80,61 до 82,50 отн.% при использовании фосфорной кислоты, от 91,68 до 92,91 отн.% и от 81,39 до 83,76 отн.% - для смеси кислот. Видимо, введение бурого угля в процесс кислотного разложения фосфорита способствует образованию дигидрофосфата кальция, тем самым препятствует процессу ретроградации усвояемых форм P_2O_5 .

Таблица 1 – Влияние количества бурого угля на состав полученных продуктов

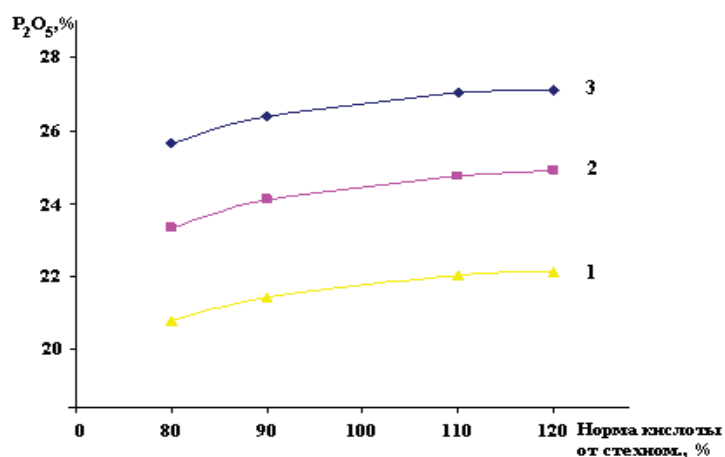
Количество бурого угля, г	Содержание P ₂ O ₅ , мас.%			K _{усв.} , отн.%		N _{общ.} , мас.%	HA ^{daf} , мас.%
	общ.	усв.	вод.	усв.	вод.		
норма фосфорной кислоты - 80% от стехиометрии							
50	31,25	28,30	25,19	90,56	80,61	1,22	28,01
75	30,30	27,46	24,48	90,63	80,79	1,25	28,63
100	25,67	23,36	20,82	91,00	81,10	1,26	29,24
120	24,39	22,23	19,86	91,14	81,43	1,28	29,98
130	24,17	22,06	19,76	91,27	81,75	1,30	30,25
140	23,86	21,80	19,57	91,37	82,02	1,31	31,22
150	23,44	21,58	19,34	92,06	82,50	1,32	31,63
норма смеси фосфорной и азотной кислот - 90% от стехиометрии							
50	27,78	25,47	22,61	91,68	81,39	2,29	29,34
75	25,40	23,32	20,68	91,81	81,42	2,31	29,67
100	23,08	21,29	19,01	92,24	82,36	2,33	30,01
120	22,84	21,14	18,95	92,56	82,97	2,36	32,48
130	22,07	20,43	18,34	92,73	83,09	2,37	32,72
140	21,65	20,10	18,09	92,84	83,55	2,38	32,93
150	21,30	19,79	17,84	92,91	83,76	2,40	33,00

Как видно из таблицы 1, при фосфорнокислотном разложении фосфатного сырья выход гуминовых кислот увеличивается от 28,01 до 31,63%, содержание азота – от 1,22 до 1,32%, а при разложении смесью кислот соответственно – от 29,34 до 33,00% и от 2,29 до 2,40%. Видимо, содержащиеся в составе бурого угля азот участвует в процессе взаимодействия фосфорита и бурого угля [7].

Установлено, что введение бурого угля в процесс кислотного разложения фосфатного сырья способствует снижению остаточной кислотности пульпы, т.е. необходимость в проведении процесса нейтрализации фосфорнокислой пульпы отпадает. При этом качественные показатели полученных продуктов не ухудшаются, что связано с наличием в составе бурого угля гуминовых соединений, обладающих физиологически активными свойствами.

Анализ экспериментальных данных (рисунок 1, таблица 2) свидетельствует, что с увеличением нормы фосфорной кислоты и смеси кислот от 80 до 120% повышается содержание как общей, так и растворимых фосфатных форм. Так, в процессе разложения фосфорита в течение 60 мин с 80% от стехиометрии нормой фосфорной кислоты при температуре 60 °С и количестве бурого угля 100 г содержание P₂O_{5общ.} составляет 25,67%, P₂O_{5усв.} – 23,36% и P₂O_{5вод.} – 20,82% (рисунок 1, кривые 1-3), а с 120% нормой кислоты соответственно - 27,11%, 24,93% и 22,13%. Аналогичные закономерности наблюдается и для смеси фосфорной и азотной кислот (таблица 2). Например, содержание общей формы P₂O₅ увеличивается от 21,67 до 23,69%, усвояемой – от 19,93 до 21,99% и воднорастворимой – от 17,80 до 19,83%. Причем, введение в состав кислотного реагента азотной кислоты значительно повышает коэффициенты воднорастворимой и усвояемой форм P₂O₅. Из приведенных данных следует, что разложения фосфатного сырья рационально осуществлять с уменьшенным на 10-20% расходом кислотного реагента.

Как видно из таблицы 2 и рисунка 2, при возрастании нормы кислотного реагента независимо от природы кислотного реагента и времени при всех количествах вводимого бурого угля выход гуминовых кислот уменьшается. Например, вышеуказанных условиях выход гуминовых кислот при использовании для разложения фосфорита фосфорной кислоты и смеси кислот уменьшается соответственно от 29,24 до 27,38% и от 33,16 до 30,24%.



1 – воднорастворимая форма P₂O₅; 2 – усвояемая форма P₂O₅; 3 – общее содержание P₂O₅

Рисунок 1 – Влияние нормы фосфорной кислоты на содержание P₂O₅

Таблица 2 – Изменение характеристики продуктов в зависимости от нормы смеси фосфорной и азотной кислот (при m(бурый уголь) – 120 г)

Норма кислотного реагента, % от стехиометрии	Содержание P ₂ O ₅ , мас. %			K _{усв.} , отн. %		N _{общ.} , %	HA ^{daf} , мас. %
	общ.	усв.	водн.	усв.	водн.		
80	21,67	19,93	17,80	91,97	82,14	2,24	33,16
90	22,84	21,14	18,95	92,56	82,97	2,36	32,48
110	23,32	21,64	19,36	92,79	83,02	2,41	31,69
120	23,69	21,99	19,83	92,82	83,71	2,44	30,24

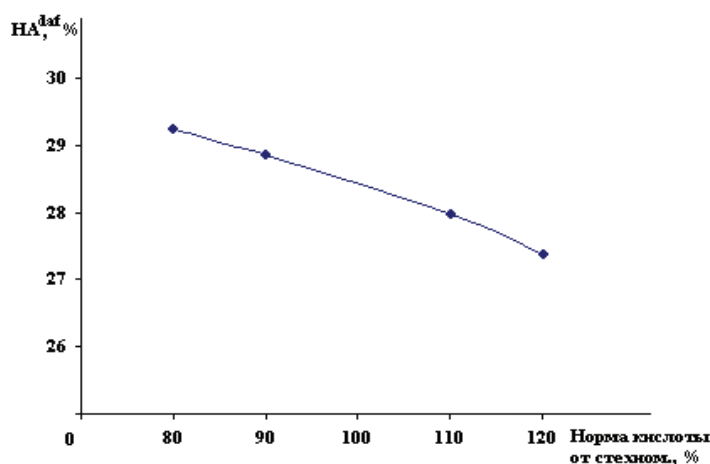


Рисунок 2 – Зависимость выхода гуминовых кислот от нормы фосфорной кислоты

Полученные данные показывают, что повышение нормы фосфорной кислоты приводит к снижению содержания азота от 1,26 до 1,15% (рисунок 3), а смеси фосфорной и азотной кислот – к его увеличению от 2,24 до 2,44% (таблица 2).

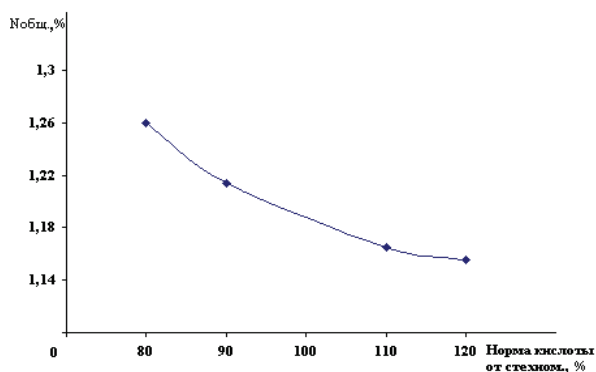


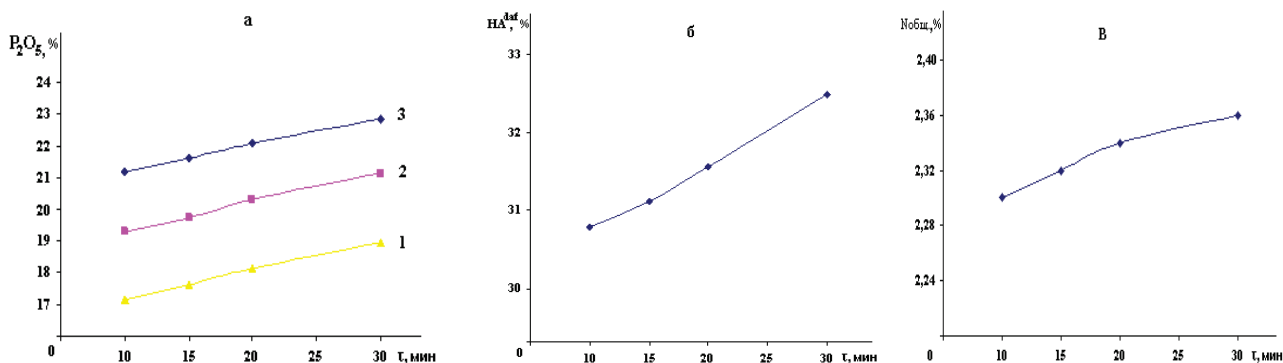
Рисунок 3 – Изменение содержания общего азота в зависимости от нормы фосфорной кислоты

В результате проведенных работ определено, что процесс разложения фосфорита зависит от продолжительности взаимодействия бурого угля с кислой пульпой. Так, при увеличении времени процесса от 10 до 30 мин независимо от нормы кислотного реагента содержание общей, усвояемой и воднорастворимой форм P_2O_5 возрастает (таблица 3, рисунок 4 а). Например, через 10 мин после добавления бурого угля в фосфатнокислую пульпу содержание $P_{2O_{5\text{общ}}}$ составляет 23,67%, а через 30 мин – 25,67% (таблица 3), а при добавлении угля в фосфатно-азотнокислую пульпу соответственно изменяется от 21,16 до 22,84% (рисунок 4 а). Вероятно, введение бурого угля препятствует торможению процесса разложения фосфатного сырья, так как при этом образуются преимущественно $Ca(H_2PO_4)_2$. Это способствует сокращению продолжительности процесса взаимодействия в системе «фосфорит – кислота – бурый уголь».

Как видно из данных таблицы 3 и рисунка 4 (б, в) выход гуминовых кислот и содержание азота в указанных условиях повышается соответственно до 29,24% и 1,26% при фосфорнокислотном разложении, до 32,48% и 2,36% при разложении смесью кислот.

Таблица 3 – Влияние продолжительности взаимодействия бурого угля с кислой пульпой на характеристику продуктов (норма фосфорной кислоты – 80%, m (бурый уголь) – 100 г)

Время, мин	Содержание P_2O_5 , мас.%			К _{усв.} , отн.%		N _{общ.} , мас.%	Выход гуминовых веществ, мас.%
	общ.	усв.	водн.	усв.	водн.		
10	23,67	21,28	18,78	89,90	79,34	1,19	28,11
15	24,26	21,92	19,38	90,35	79,88	1,22	28,34
20	24,85	22,60	19,91	90,95	80,12	1,24	28,79
30	25,67	23,36	20,82	91,00	81,10	1,26	29,24



а – содержание различных форм P_2O_5 ; б – выход гуминовых кислот; в – содержание азота; 1 – воднорастворимая форма P_2O_5 ; 2 – усвояемая форма P_2O_5 ; 3 – общее содержание P_2O_5

Рисунок 4 – Зависимость содержания P_2O_5 , выхода гуминовых кислот и содержания азота от времени взаимодействия бурого угля с кислой пульпой (норма смеси кислот – 90% , m (бурый уголь) – 120 г)

Проведенные исследования показали, что при взаимодействии фосфорита с бурым углем замена части фосфорной кислоты на азотную способствует повышению коэффициентов усвояемых форм фосфора (до 92,91%) и улучшению свойств получаемых продуктов.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что процесс получения гуматсодержащих органо-минеральных удобрений путем кислотного разложения фосфорита Каратау и бурого угля зависит от количества вводимого бурого угля, природы и нормы кислотного реагента, времени взаимодействия кислой пульпы с бурым углем. Показано, что повышение количества добавляемого угля от 50 до 150 г приводит к уменьшению абсолютных значений всех форм P_2O_5 и к возрастанию коэффициентов усвояемых форм фосфора. Выявлено, что введение бурого угля в процесс кислотного разложения фосфорита препятствует процессу ретроградации усвояемых форм фосфора, способствует снижению остаточной кислотности пульпы и сокращению продолжительности разложения фосфатного сырья. Установлено, что нейтрализация кислой пульпы бурым углем, в отличие от аммиака и др. нейтрализующих реагентов протекает без ретроградации фосфора, а получаемые при этом удобрения обогащаются азотом и физиологически активными веществами в виде гуминовых кислот.

Литература

1. Овчинникова К.Н. Новые высокоэффективные формы органо-минеральных удобрений //Тезисы докл. 16 Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М., 1998. – С. 136-137.
2. Намазов Ш.С. Органо-минеральные удобрения из необогащенных фосфоритов Ташкура //Узбекский химический журнал. 2003. – № 1. – С. 123-129.
3. Пат. 2219147 Россия. Способ получения комплексного органо-минерального удобрения /Ковалев К.Е., Папаянаки В.В.; опубл. 20.12.03, Бюл. № 13. – 2 с.: ил.
4. Пат. 290410 ГДР. Способ получения органо-минеральных удобрений /Frasdorf I., Schiller R.; опубл. 29.05.91, Бюл. № 10. – 2 с.: ил.
5. А.С. 1608170. СССР. Способ получения органо-минерального удобрения /Г.И. Русина, Н.А. Гродобаева, Г.П. Горб; опубл. 23.11.90, Бюл. № 43. – 2 с.: ил.
6. Умаров Т.Ж., Победоносцева О.И., Беглов Б.М. Получение комплексного фосфорно-азотно-гуминового удобрения под названием ФАГУМ. //Хим. пром-ть. 2004. – № 6. – С. 313–316.
7. Скрипченко Г.Б., Ларина Н.К., Луковников А.Ф. Современные тенденции в исследовании структуры углей //Химия твердого топлива. 1984. – № 5. – С. 3–12.

ФОСФОРИТ ПЕН ҚОҢЫР КӨМІРДЕН ҚҰРАМЫНДА ГУМАТЫ БАР ТЫҢАЙТҚЫШТАР АЛУ

Г.О. Нұрғалиева, З.К. Баяхметова, Ө.Ж.Жүсіпбеков

Фосфорит пен қоңыр көмірден құрамында гуматы бар органо-минералды тыңайтқыштарды алу үрдісінің заңдылықтарын зерттеу нәтижелері берілген. Фосфоритті қышқылмен ыдырату үрдісіне қоңыр көмірді қосу фосфордың сіңірімді түрлерінің ретроградациясын тежейтіндігі, қойыртпаның қалған қышқылдығын төмендететіндігі және фосфатты шикізаттың ыдырау уақытын қысқартатындығы көрсетілген.

RECEPTION OF HUMATE CONTAINING FERTILIZERS ON THE BASIS OF PHOSPHORITE AND BROWN COAL

G.O. Nurgalieva, Z.K. Bayakhmetov, U.Zh. Dzhusipbekov

The results of study of regularities of the process to obtain humate containing organo-mineral fertilizer from phosphate and lignite are given. It is shown that the introduction of brown coal into the process of acid digestion of phosphorite impedes the process of retrogradation assimilable forms of phosphorus, reduces the residual acidity of the pulp and reduce the length of the expansion of phosphate raw materials.