

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

на правах рукописи  
УДК:661.322.1

**Михлиев Ойбек Авлоёрович**

**МЕХАНИЧЕСКАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ФОСФОРИТОВ  
ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛЬКУМОВ В ПРИСУТСТВИИ  
ОКИСЛЕННОГО БУРОГО УГЛЯ**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

На соискание ученой степени магистра  
Специальность:5A522401-“Химическая технология неорганических веществ”

Научный руководитель,  
к.т.н., доц.

Усанбаев Н.Х.

Представлено к защите на основании  
решением заседания кафедры  
“Химическая технология неорганических  
веществ” № \_\_\_ от ”\_\_” \_\_\_\_\_ 2013года  
Заведущий кафедры, к.т.н., доц.

Искендеров А.М.

Зав. отдел магистратуры, к.т.н., доцент

Мухамедов К.Т.

ТАШКЕНТ-2013

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	3
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b> .....	8
1.1. Характеристика почвенных гуминовых веществ и бурых углей Ангренского месторождения.....	8
1.2. Методы переработки фосфатного сырья и ассортимент фосфорсодержащей продукции.....	16
1.3. Гуминовые кислоты. Существующие методы увеличения выхода гуминовых кислот из углей.....	28
1.4. Взаимодействие гуминовых кислот с минералами.....	38
1.5. Производство и применение органоминеральных удобрений .....	42
<b>ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ</b> .....	48
2.1. Методика выполнения химических анализов, определения физических свойств и проведения физико-химических исследований . . .	48
<b>ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ ПУТЕМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СМЕСИ ФОСФОРИТА С БУРЫМ УГЛЕМ</b>	52
3.1. Изучение процессов механической и химической активации Ангренского бурого угля и фосфоритов Центральных Кызылкумов .....	52
3.2. Изучение процессов взаимодействия окисленного угля с фосфоритами Центральных Кызылкумов.....	
3.3. Физико-химическое исследование исходных и конечных продуктов.....	
3.4. Материальный баланс производства органоминерального удобрения, предлагаемая технологическая схема и оптимальный технологический режим.....	
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность проблемы.** Интенсивная химизация сельского хозяйства помимо очевидной пользы, к сожалению, часто приводит к ухудшению агротехнических свойств почвы, снижению ее микробиологической активности, уменьшению содержания гумуса и нарушению баланса питательных веществ в ней. Это обстоятельство, а также заражение почв отходами производств, требует разработки новых рецептур и методов получения эффективных и максимально безопасных видов удобрения [1,2].

В сельском хозяйстве Республики Узбекистан преимущественно используются фосфорные удобрения, производимые на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов. Однако рациональная технология переработки их все еще отсутствует. В настоящее время производство фосфорсодержащих минеральных удобрений испытывает недостаток сырья приемлемого качества по содержанию фосфора ( $P_2O_5 > 26-28\%$ ). Традиционно известные методы переработки фосфоритов приводят к образованию значительных количеств техногенных твердых и жидких отходов, содержащих сульфаты, хлориды, нитраты и т.д., которые часто несут с собой другие токсичные и вредные примеси как в растворимой, так и в нерастворимой формах.

Другая проблема состоит в том, что широко применяемые на сегодня фосфорсодержащие удобрения суперфосфаты, моноаммонийфосфаты и другие в присутствии в почве нейтрализующих щелочных агентов превращаются в труднорастворимые, недоступные для растений, трикальцийфосфат и гидроксилapatит [3-5].

Одним из перспективных способов переработки забалансового сырья на безбалластные фосфаты для повышения плодородия почвы и усвояемости растениями всех видов питательных веществ в почву необходимо вносить минеральные удобрения в комплексе с органическими. Систематическое применение органических удобрений обогащает почву перегноем, под их влиянием снижается кислотность почвы, активизируется деятельность

микрофлоры, улучшаются водно-физические свойства почвы. Перегной, навоз, торф и бурые угли содержат гуминовые кислоты различного состава, которые за счет образования органоминеральных комплексов в почве закрепляют азот и калий в обменной форме, уменьшая их подвижность, а фосфор переводят в сравнительно легко извлекаемую растениями форму [2]. Гуминовые кислоты относительно легко окисляются до водорастворимых кислот, обладающих комплексообразующими способностями, и имеющих к тому же, широкий спектр терапевтического действия: адаптогенного, антиоксидантного, антитоксического, радиопротекторного, антимуtagenного, противоязвенного и др. [5]. Ещё очень серьезная проблема в сельскохозяйственном производстве Узбекистана – это засоление земель. Орошаемая пашня в Узбекистане составляет 3,73 млн. га. и 2,4 млн.га её засолены. В том числе 1,32 млн. га являются слабозасоленными землями, 666 тыс. га средnezасоленными и 416,5 тыс. га сильнозасоленными. Засоление почв снижает эффективность минеральных удобрений, вызывает их большой перерасход. Урожайность средневолокнистого хлопчатника на слабозасоленных почвах снижается на 10-15%, средnezасоленных – 50%, сильнозасоленных – 75% и более. Резко ухудшается и качество волокна хлопчатника при выращивании его на засоленных землях.

Решить все эти три проблемы, т.е. повысить коэффициент усвояемости растениями питательных веществ из минеральных удобрений, увеличить содержание гумуса в почве и ослабить вредное воздействие засоленности почв можно с помощью органических и органоминеральных удобрений. Известно, что наибольшая эффективность органических и минеральных удобрений достигается при их совместном использовании, что только органоминеральные удобрения способны обеспечить бездефицитный баланс или прирост гумуса в типичных для зон севооборотах, что благодаря комплексообразующим, ионообменным и сорбционным свойствам органоминеральные удобрения помогают растениям расти на засоленных почвах. Одним из нетрадиционных источников пополнения запасов органических

веществ в орошаемых почвах могут стать бурые угли. Но не все угли подходят для получения из них удобрений. Характеризующими показателями угля как сырья для приготовления гуминовых удобрений, являются содержания гуминовых кислот. Угли с содержанием гуминовых кислот выше 45% могут использоваться как непосредственное сырье для приготовления гуминовых удобрений. Как нам известно, в Узбекистане нет бурых углей содержащих большое количество гуминовых кислот. А бурый уголь Ангреновского месторождения практически не содержит гуминовых кислот. Для того чтобы вовлечь эти угли в сельскохозяйственное производство нужно их предварительно окислять и тем самым повышать содержание в нем гуминовых веществ. Существует несколько видов окислителей, которые можно применять в производственном масштабе. Одним из эффективным окислителем является азотная кислота, которая выпускается в Узбекистане в больших объемах.. В связи с этим и задачу перед собой поставили разработать технологию получения эффективных органоминеральных удобрений на базе Ангреновского бурого угля.

До сегодняшнего дня проведены многочисленные и обширные работы по испытанию в сельском хозяйстве органоминеральных и гуминовых удобрений, получаемых на основе бурого и каменного углей, торфа и гидролизного лигнина и т.д. Результаты этих работ [1-6] свидетельствуют о высокой эффективности и экономичности органоминеральных и гуминовых удобрений при внесении их под все основные сельскохозяйственные культуры. В Республике запасов бурого угля, пригодного для получения гуминовых удобрений и стимуляторов роста достаточно много. В этой связи разработка гибкой и экономически выгодной технологии производства комплексного органоминерального удобрения на основе бурых углей Ангреновского месторождения и из низкосортных фосфоритов Централных Кызылкумов является **актуальной задачей.**

**Цель исследования.** Разработка технологии получения органоминерального удобрения с использованием доступных, недорогих местных природных ресурсов – фосфоритов Центральных Кызылкумов, Ангренских бурых углей путем механохимической переработки, и тем самым способствовать существенному расширению ассортимента фосфорсодержащей продукции удобрительного качества.

**Задачи исследования.** В соответствии поставленной целью решались следующие задачи:

- анализ литературного обзора по получению органоминеральных удобрений;

- изучение процесса механохимического переработки Ангренского бурого угля и фосфоритов Центральных Кызылкумов в зависимости от различных параметров. Нахождение оптимальных условий ведения процесса с целью увеличения выхода гуминовых кислот и усвояемости фосфора;

- изучение процессов взаимодействия гуминовых кислот с минералами;
- химический, ИК-спектроскопический и эмиссионно-спектральный анализ продуктов окисления;

- физико-химическое исследование исходных и конечных продуктов;

- разработка технологии получения органоминеральных удобрений на основе бурых углей Ангренского месторождения и фосфоритов Центральных Кызылкумов.

**Научная новизна** работы заключается в разработке научных основ получения органоминеральных удобрений на основе бурых углей Ангренского месторождения и фосфоритов Центральных Кызылкумов путем механохимической переработки.

**Практическая ценность** заключается в разработке технологии получения органоминерального удобрения на базе местных сырьевых ресурсов, которые сократит дефицит удобрений в стране, увеличит содержание гумуса в наших сероземных почвах и понизит вредное воздействие засоления почв на сельскохозяйственные культуры

**Апробация работы.** Результаты научных исследований доложены на научно-практической конференции магистров и аспирантов ТХТИ в 2013 году.

Научная исследовательская работа выполнялась на кафедре “Химическая технология неорганических веществ” ТХТИ, лаборатория оснащена необходимыми современными оборудованями и приборами.

**Научно-техническая база.** Кафедра «технология неорганических веществ» ТХТИ является одной из старейших и ведущих кафедр института с высокопрофессиональным коллективом преподавателей. Она оснащена всеми условиями, необходимыми для выполнения данной работы.

## ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Характеристика почвенных гуминовых веществ и бурых углей Ангренского месторождения

В процессе почвообразования и в образовании почвенного плодородия значительную роль играют органические вещества. [64]. В состав почвы входят специфические (гуминовые) вещества и неспецифические (полисахариды, полифенолы, и т.д.). Гуминовые вещества – это совокупность соединений, образующихся в процессе разложения растительных и животных остатков, не имеющих аналогов в живых организмах и характеризующихся темной окраской, полидисперсностью, высокими молекулярными массами [65].

Гуминовые вещества составляют 85-90% от общего содержания органического вещества почв [66]. Кроме почвы, гуминовые вещества содержатся в таких природных объектах как торф, уголь, пресная и морская вода. Органическое вещество поверхностных вод на 60-80% состоит из гуминовых веществ [66]. Содержание гуминовых веществ в торфе составляет 55% на сухое вещество, достигает до 75% от органического вещества торфа [64-66]. Гуминовые вещества, входящие в состав органической массы углей, составляют от 5-15% в блестящих бурых углях до 60% в окисленных каменных углях. ГК – наиболее обширная группа гуминовых веществ. Они имеют темно-бурую, а в сухом состоянии – до черной, окраску. ГК извлекают из природного сырья щелочными растворами. Их выделяют в виде осадка подкислением до pH 1-2. Гуминовые вещества, содержащиеся в природном сырье, переводят в физиологически активное состояние, и они эффективно действуют как стимуляторы роста растений и источники элементов питания лишь после активации. Активирующими факторами могут служить повышенные температуры, навоз, птичий помет, минеральные соединения, например аммиачная вода или другие щелочи. Препараты гуматов представляют собой очищенные от примесей гуминовые кислоты или соли гуминовых кислот.

Поэтому их используют в качестве стимуляторов роста для опрыскивания семян (повышается всхожесть и урожайность), посевов, замачивания клубней и черенков (улучшается и ускоряется укоренение). Гуминовые удобрения по сути своей также являются солями гумусовых кислот. Но при получении удобрений не производят отделения от субстрата и очистки от примесей. Их используют как основное удобрение под вспашку, но можно использовать и в подкормку.

Элементы питания, входящие в состав гуминовых удобрений, присутствуют в виде органических соединений и после перехода в минеральные формы доступны для растений. Их количество можно определить из состава сырья, из которого получено удобрение, а также способом активизации. Так, торф содержит от 0,8 до 3,3% азота, 0,06 – 0,5% фосфора, 0,1 – 0,15% калия. Бурый уголь содержит 1,2% азота, его обработка в целях активизации гуминовых веществ, например, аммиачной водой одновременно повышает содержание азота в удобрении до 4,0%. Рекомендуемые дозы углегумата натрия – 0,25-1 т/га. Содержание азота – 1,6%, следовательно, этим удобрением на гектар пашни поступает от 4 до 16 кг азота. Таким образом, хотя в гуминовых удобрениях и содержатся питательные вещества, но их мало, что говорить о них, как об источнике NPK не приходится.

Высокое количество углерода гуминовых веществ содержится в гуминовых удобрениях. Удобрения, полученные из бурого угля, содержат углерода от 50 до 60%, что в свою очередь изменяет при условии внесения баланс органического вещества в почвах, например, бурого угля в мелиоративных дозах. Но при использовании гуминовых удобрений в обычных дозах содержание органического углерода в почве незначительно повышается. Видно, что природа положительного влияния этих удобрений на рост и развитие растений, и почвенное плодородие иная.

Учеными нашей страны, ближнего и дальнего зарубежья было установлено, с удобрениями внесенные гуминовые вещества, прежде всего, изменяют физические свойства почвы. Также было установлено, на водно-физические свойства почвы влияет внесение углегуминовых удобрений: повышается капиллярная и полевая влагоемкость легких почв (в среднем на 20-30%) и водопроницаемость тяжелых, улучшается структура и ее водопрочность, уменьшается плотность почвы. Учеными отмечено, что низкие дозы углегуминовых удобрений влияют на повышение водопрочности агрегатов, а высокие дозы углегуминовых удобрений могут изменить соотношения структурных отдельностей в пользу агрохимических ценных фракций. А это сопутствует изменениям гумусного состояния, и биологических характеристик почвы [64-69].

Применение гуминовых удобрений существенно изменяет условия почвенного питания растений, а именно:

- 1) увеличивается подвижность фосфора почвы;
- 2) интенсифицируются процессы нитратообразования в почве, что способствует значительному повышению общего и белкового азота и преобладанию содержания нитратов над аммиачным азотом и увеличения выделения углекислоты почвой. Возрастает также фиксация азота и доступность растениям органического азота почвы;
- 3) ускоряется поступление аммиачных и амидных форм азота, фосфора в растение, в результате наблюдается увеличение содержания азота и фосфора в растении и их вынос;
- 4) увеличивается концентрация железа, кальция, алюминия при снижении количества магния, т.е. гуматы оказывают существенное влияние на содержание почвенных катионов, кроме калия.

Итак, внесение углегуминовых удобрений оказывает значительное влияние на свойства почвы.

Авторами [70] предложен способ получения органоминерального удобрения, включающего механическую обработку угля и фосфата в планетарных мельницах, при котором конечный продукт содержит 5% от общего фосфора в растворимой форме. Выход гуминовых кислот на сухое беззольное вещество составляет 9,5%. Получение удобрений с использованием окисленных бурых углей имеет следующие технико-экономические преимущества: окисленные бурые угли Бурятии имеют высокое содержание гуминовых кислот (до 80%), небольшую глубину залегания, значительные объемы окисленных бурых углей уже извлечены и не имеют топливного применения.

Предлагается [71] способ получения комплексного гумино-минерального удобрения. КГМУ – гранулы 3-3,5 мм черного или темно-коричневого цвета пролонгированного действия (2-4 года) обладают чрезвычайно низкой растворимостью в воде, достаточной для постоянного питания микрофлоры и микрофауны, получены из природного сырья и пригодны для выращивания экологически чистой продукции в открытом и закрытом грунте, в различных климатических зонах и на разных почвах. Показано, что в перспективных удобрениях должны быть заложены все виды перечисленных в докладе минеральные и органические вещества, совместимые между собой и дополняющие друг друга.

Авторами [72] предложен способ получения органоминерального удобрения на основе минеральных и органических материалов, а также твердых отходов, разлагающихся или сбразживаемых жидкостей, содержащих смесь предварительно обработанных торфа, гуано или апатита и  $KNO_3$  для доведения содержаний N, P и K – до адекватных значений. Содержание апатита  $Ca_5(PO_4)_3OH$  составляет 0-50% от общего содержания торфа и апатита, содержание N, P и K соответственно 4, 8 и 3-5%. Удобрения готовят очисткой и измельчением торфа, гуано и апатита, смешиванием этих материалов, измельчением смеси при добавлении извести или  $CaCO_3$  или  $CaCl_2$  или  $(NH_4)_2SO_4$  для проведения реакции в течение 0-30 мин,

добавлением  $KNO_3$  или  $Al_2O_3$  или  $NaOH$ , сушкой и просеиванием смеси. Данные удобрения не вызывают загрязнения окружающей среды.

Углерод в ископаемых углях присутствует в состоянии гибридизации  $sp^2$  и  $sp^3$ , что позволяет представить органическую массу угля состоящей из конденсированных ароматических ядер, связанных посредством боковых алифатических группировок из атомов углерода, водорода, кислорода, серы, азота. Кислородсодержащие группы способствуют образованию связей между органической и неорганической составляющими угля.

Органическая масса угля представляется как совокупность пачек конденсированных ароматических ядер, которые связаны в пространственный полимер боковыми алифатическими группами. Возможной причиной образования пространственных слоев является ассоциация молекул посредством межмолекулярных водородных связей фенольных групп. Взаимодействие между слоями приводит к формированию пачек параллельных слоёв. С ростом степени углефикации происходит замена в боковых радикалах мостиковых связей углерод - кислород на связи углерод - углерод. Недавно сформулирована концепция об угле как самоассоциированном мультимере с трёхмерной структурой, в котором внутримолекулярные связи являются валентными, а макромолекулы соединены между собой с помощью электронодонорно-акцепторных взаимодействий. Из функциональных групп в угле обычно преобладают кислородсодержащие группы, входящие в состав фенолов, спиртов, эфиров, карбоновых кислот и карбонильных соединений.

На основании данных элементного анализа углей и состава средней молекулярной единицы делаются попытки представить среднюю "молекулярную структуру" угля.

Рентгенографические данные указывают на существование в угле областей аморфного и упорядоченного углерода, причём присутствие последнего связывают с наличием кластеров из ароматических колец, имеющих параллельную ориентацию. Содержание аморфного углерода

снижается с увеличением степени метаморфизма угля, при этом растёт число атомов углерода в упорядоченных кластерных единицах. В битуминозном угле низкой степени метаморфизма кластеры содержат от одного до трёх конденсированных колец, тогда как в витринитах с содержанием углерода 90% кластеры могут состоять из пяти конденсированных колец.

Наряду с атомами углерода и водорода в структуре угольного вещества распределены и другие элементы. Типичным из них является кислород, который может входить в состав гетероциклических колец или таких функциональных групп, как кислотные или альдегидные. Весовое содержание кислорода достигает 25% в случае лигнита и близко к нулю для антрацита. Помимо кислорода в углях, как правило, содержатся азот и сера, которые распределены аналогично кислороду.

Серосодержащими функциональными группами угля являются тиолы, сульфиды и гетероциклические соединения (преимущественно производные тиофена). Азотсодержащие группы находятся в угольном веществе в виде производных пиридина и пиррола.

Содержание углерода варьирует от 50 мас. % для малометаморфизированных углей до 95 мас. % в антрацитах. Однако содержание водорода примерно постоянно для всех углей и составляет около 5 мас. %.

Имеются указания на то, что в бурых углях существуют метиленовые, этиленовые и ацильные мостики между ароматическими ядрами, а также имеются третичные атомы углерода и структуры бензофуранового типа. Предполагается, что в битуминозных углях (80 - 84% углерода) ароматические кольца связаны преимущественно алифатическими мостиками, причём основная часть кислорода содержится в эфирах ароматической природы. Средняя молекулярная масса фрагментов деполимеризации угля растворителями обычно составляет 300 - 700 ед.

Есть сведения о том, что около 60 - 80% органической среды в битуминозных углях находится в форме дибензотиофена или структур подобного типа. Это характерно для большинства углей с высокой степенью

метаморфизма. В низкометаморфизированных углях сера входит в состав тиольных, тиофенольных и сульфидных групп. Для всех углей примерно 18 - 25% серы присутствует в форме алифатических сульфидов. Тиольные и сульфидные группы достаточно легко удаляются из угля при окислительной и восстановительной обработке.

Наряду с органической массой в угле присутствует минеральная часть, представленная такими элементами, как кремний, алюминий, кальций, железо и др.

Подводя итоги рассмотрению современных данных и представлений о макро- и микроструктуре органической массы угля (ОМУ), можно сформулировать несколько общих закономерностей, т.е. основная масса ОМУ представляет собой трёхмерный полимер нерегулярного строения, жёсткость каркаса которого усиливается внутренними донорно-акцепторными взаимодействиями, наряду с жёсткой полимероподобной частью в ОМУ присутствует и некоторое количество мономолекулярных или малополимеризованных веществ, ассоциированных с полимерным каркасом донорно-акцепторным взаимодействием или иммобилизованных в порах, как неподвижная, так и подвижная фазы ОМУ построены из различных по степени ароматизированности и числу гетероатомов фрагментов, соединённых в трёх измерениях «мостиками», которые представляют собой алифатические цепи, эфирные, тиоэфирные и, возможно, иминовые связи или их комбинации, функциональные группы в ОМУ также весьма разнообразны, представлены карбоксильными, сложноэфирными, карбонильными и гидроксидными кислородсодержащими группами, алкильными (реже циклоалкильными) заместителями, группами - SH и, возможно, - NH<sub>2</sub>; функциональные группы в основном стоят при ароматических атомах углерода, хотя могут стоять и при насыщенных (гидроксиды спиртового характера, по мере углефикации в ОМУ уменьшаются содержание кислорода и атомные отношения H:C и O:C в результате элиминирования CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, реакций дегидрирования,

ароматизации и деалкилирования; следствием является прогрессирующая взаимная ориентация кольчатых фрагментов, их ароматизация, сокращение длины «мостиков» до образования наиболее прочных структур Сар-Сар, Сар-СН<sub>2</sub>-Сар, Сар-О-Сар (ар - ароматика). Кроме того, уменьшается доля подвижной фазы, исчезающей при переходе к антрацитам; соответственно по мере углификации снижается выход летучих веществ [39].

## **1.2. Методы переработки фосфатного сырья и ассортимент фосфорсодержащей продукции**

Переработка фосфатного сырья кислотным разложением является основным методом для получения фосфорсодержащих удобрений и экстракционной фосфорной кислоты [20,21]. Опыт развития химической отрасли производства минеральных удобрений и совершенствование, уже реализованных в технологической практике процессов свидетельствует о том, что показатели метода кислотного разложения еще не достигли научно обоснованных норм. Как свидетельствуют научные публикации, кислотные методы переработки фосфатного сырья имеют достаточно много потенциальных возможностей. Их реализация способствует повышению эффективности существующих в мировой практике методов, разработке новых технологий, направленных на более полное использование фосфатного сырья, а также на получение более качественных и новых продуктов. При переработке фосфатного сырья в фосфорсодержащие продукты широкое применение имеют серная, фосфорная, а также азотная и в небольшой мере, соляная кислоты. Основная масса этих кислот используется при получении фосфорсодержащих удобрений [22]. Метод сернокислотного разложения фосфатного сырья является наиболее распространенным, с целью получения простого суперфосфата, а также экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) – важнейшего полупродукта в производстве фосфорсодержащих удобрений.

Фосфорсодержащее удобрение простой суперфосфат получают разложением фосфатного сырья серной кислотой. Его технология получения проста и состоит из трех сравнительно несложных стадий: смешение исходного фосфата с серной кислотой, вызревание продукта в камере и дозревание суперфосфата на технологическом складе. В состав продукта входят в основном  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (27-37% общей массы) и сульфат кальция: безводный, полу или дигидрат. Сульфат кальция с примесями и

влажностью, содержание которых зависят от вида и состава перерабатываемого сырья, собственно сульфата кальция.

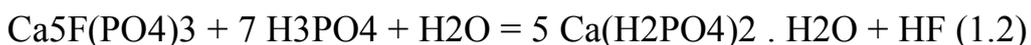
Основными недостатками производства простого суперфосфата являются низкое содержание питательного компонента в продукте –  $P_2O_5$  (14-21%) и существование длительной стадии складского дозревания, характеризующейся неорганизованным выделением в атмосферу вредных фторсодержащих газов. По этим причинам и в связи с развитием производств концентрированных удобрений на основе ЭФК (аммофос, двойной суперфосфат и др.) в середине текущего столетия расширение производства простого суперфосфата практически прекратилось, а существующие мощности стали сокращаться.

Однако последнее время отношение сельского хозяйства к этому наиболее дешевому среди фосфорсодержащих удобрений продукту, обладающему хорошими физическими свойствами, изменилось. Это связано с тем, что в состав простого суперфосфата входит сульфат кальция, необходимый для гипсования целого класса почв. Сульфат кальция является носителем серы, часто не хватающей в почве для удовлетворения потребностей сельскохозяйственных культур [21-23].

Совершенствование технологии производства простого суперфосфата направлено в основном на интенсификацию разложения фосфатного сырья серной и, образующейся в ходе процесса, фосфорной кислотами, с тем чтобы, уже в реакторах (смеситель и камера) достигнуть степени разложения до 95,5% и таким образом исключить стадию складского дозревания простого суперфосфата со всеми ее отрицательными сторонами. Наиболее эффективным приемом может стать применение повышенных норм серной кислоты [24-26].

Однако этот прием вызывает необходимость нейтрализации избыточной свободной фосфорной кислоты в продукте, что связано с усложнением процесса и снижением содержания  $P_2O_5$  в продукте. Фосфатное сырье, обладающее сложным химическим и минеральным

составом, при разложении большое число реакций между веществами, входящими в состав сырья, и серной кислотой, а также образующимися в процессе разложения фосфата кислотами ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ). Основная реакция серной кислоты с фосфатным сырьем протекает в две стадии по следующим уравнениям:



Некоторая часть фосфора переходит растворимые, чем монокальцийфосфат соединения –  $\text{CaHPO}_4$  и  $\text{MgHPO}_4$ , а также трудно растворимые соединения  $\text{AlPO}_4$  и  $\text{FePO}_4$ . На разных стадиях производства 40-45%, содержащегося в сырье F удаляется в газовую фазу, а остальные 60-65% остаются в готовом продукте в виде фторидов и фторсиликатов.

Разложение фосфатного сырья серной кислотой в производстве ЭФК отличается от разложения при получении простого суперфосфата более высокой нормой расхода серной кислоты, подаваемой из расчета на связывание всего кальция в виде  $\text{CaSO}_4$ ; при этом  $\text{P}_2\text{O}_5$  переходит в раствор (в виде  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), который затем отфильтровывается. Производство ЭФК является крупнотоннажным среди производств в химической промышленности. Основная доля производимой в мире фосфорной кислоты приходится на дигидратный метод, который позволяет получить в зависимости от качества перерабатываемого сырья кислоту с содержанием 22-23%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Технологические схемы производства ЭФК дигидратным методом различаются в основном конструкциями используемых экстракторов и фильтров, способами снятия избыточного тепла в экстракторе, организацией рецикла пульпы. Тип перерабатываемого фосфатного сырья и присутствующих примесей в нем определяет температурно-концентрационный режим сернокислотной экстракции фосфорной кислоты и кристаллизации сульфата кальция.

Дигидратный метод производства ЭФК относится к наиболее отработанным в промышленной практике. Его усовершенствование в основном направлено на принятие новых аппаратурных решений, на интенсификацию процесса оптимизации и стабилизации технологического режима. Стремление получать более концентрированную ЭФК уже в технологическом цикле производства, т.е. без специального упаривания, привело к разработке и промышленной реализации полугидратного процесса [28-30], а также так называемым комбинированным методам [31,32], в которых продукционная кислота получается с полугидратной стадии. Комбинированные методы имеют преимущество по технологическим и экономическим показателям, особенно если они реализуются с одной стадией фильтрации, т.е. технологически и аппаратурно не являются более сложными по сравнению с одностадийными дигидратным и полугидратным процессами. Прямой полугидратный процесс имеет ряд технических сложностей, связанных с повышенной температурой, выделением фтористых газов, а также более низким выходом  $P_2O_5$  в кислоту, чем в дигидратном методе [27].

Основной проблемой полугидратной технологии является относительная стабильность пересыщенных по сульфату кальция фосфорнокислых растворов, приводящих ее к поздней кристаллизации после реакторных аппаратов и, соответственно, к зарастанию осадком технологического оборудования и коммуникаций. Полугидратный процесс чувствителен к отклонениям технологического режима, так как осуществляется в более узких, чем дигидратный процесс, интервалах температуры и концентраций  $P_2O_5$ ,  $CaO$  и  $SO_3$  в жидкой фазе. Поэтому полугидратный процесс требует автоматизированного управления и строгого контроля на производстве. Авторами исследован [33] полугидратный процесс получения ЭФК из фосфорита Каратау состава: 28,6%  $P_2O_5$ ; 42,1%  $CaO$ ; 1,34%  $MgO$ ; 1,9%  $R_2O_3$ ; 5,9%  $CO_2$ , 3,1%  $F$  и 12,4%  $H_2O$ . Изучено влияние содержания  $P_2O_5$  и  $SO_3$  в жидкой фазе суспензии на кристаллизацию

сульфата кальция. При 850 С и 31 – 33% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, содержания SO<sub>3</sub> 0,4 - 3,7% в опытах совместно присутствовали дигидрат и полугидрат сульфата кальция. Повышение температуры до 92-95сС позволяет увеличить коэффициент разложения с 93-95% до 96-97%, в твердую фазу кристаллизуется ПГСК (полугидрат сульфата кальция) в виде сrostков диаметром 20-60 мкм. Такой осадок хорошо фильтруется и отмывается от фосфорной кислоты. Продукционная кислота содержала 37-41,4% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. С увеличением концентрации фосфорной кислоты от 37 до 41,4% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> производительность фильтрации снижалась с 900-1100 до 600-800 кг/м<sup>2</sup> .ч. Показано, что ПГСК не схватывается в течении 15-20 ч и может транспортироваться в отвал сухим способом. Однако, на бедном фосфатном сырье из-за трудностей достижения высокой степени отмывки и фильтрации полугидратный процесс применения не получил.

Исследователями предложен способ получения ЭФК [34] из бедных карбонатсодержащих руд Каратау, позволяющий повысить производительность экстракционных систем за счет отвода пены. Согласно способу, разложение фосфорита производится в две стадии. На первой стадии в реакторе разлагается преимущественно карбонатная часть сырья, и выводится пенный продукт, на второй стадии в дигидратном режиме разлагается основная часть фосфорита, освобожденного от тонкодисперсного нерастворимого вещества.

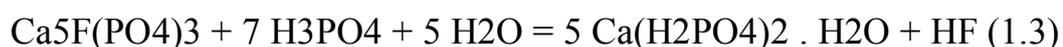
Производительность действующей системы увеличивается на 50% без ухудшения технологических показателей. Однако, выход пенного продукта, содержащего 12% твердой фазы, составляет 400-450 кг на 1 т фосфорита.

Авторами опубликованы данные, посвященные влиянию катионов магния на кристаллизацию сульфата кальция [34-37], однако, они зачастую не согласуются между собой. Так, сделана попытка [38] оценить зависимость фильтрующих свойств осадков кристаллогидратов сульфата кальция от содержания примеси катионов (ионов) магния, с использованием модельных систем. Отмечено, что при наличии небольшого количества MgO (Mg<sup>+2</sup> в

пересчете на MgO) – до 1% производительность фильтрации возрастает в 1,5-1,8 раза, автор объясняет это образованием изометрических кристаллов гипса. С дальнейшим увеличением MgO до 1,5-4% производительность фильтрации уменьшалась, приближаясь к таковой в чистых растворах. При росте содержания MgO свыше 4% производительность фильтрации резко снижалась. Исследованы процессы переработки низкокачественного фосфатного сырья Каратау в ЭФК, которые характеризуются получением слабой кислоты (20-22% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) и невысоким выходом P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в конечный продукт (92-93%) [39]. Если для апатитового сырья в промышленную практику основательно вошел полугидратный, а также комбинированные способы, позволяющие при высоких выходах P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в продукт получать концентрированную ЭФК (36-45% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), то в отношении фосфоритов Центральных Кызылкумов пока подобных технологических методов не разработано.

### **1.2.1 Переработка фосфатного сырья фосфорной кислотой**

Двойной суперфосфат является наиболее концентрированным и эффективным одинарным фосфорным удобрением. Процесс получения двойного суперфосфата основан на разложении природных фосфатов фосфорной кислотой, сопровождающийся растворением одних и кристаллизацией других твердых фаз. Разложение фосфатного сырья, а именно фторapatита и других минералов, присутствующих в сырье, протекает при температурах 363 - 373 К по следующим основным реакциям:



Основными компонентами образующейся суспензии являются фосфаты кальция, фосфорная кислота и их водный раствор. В суспензии присутствуют небольшие количества фосфатов магния, алюминия и железа, фторсодержащие соединения и силикаты. Исследования, направленные на изучения физико-химических особенностей процесса разложения фосфатного сырья фосфорной кислотой привели к разработке нескольких

методов получения двойного суперфосфата, отличающихся как условиями проведения процесса, так и его аппаратным оформлением производства.

Можно выделить четыре основных класса методов получения гранулированного двойного суперфосфата, с учетом различий условий разложения фосфатного сырья и применяемых методов гранулирования [21-22]:

Разложение сырья в загустевающей пульпе, гранулирование продукта – окатыванием;

Разложение сырья – в тех же условиях, гранулирование продукта распыливанием пульпы на поверхность частиц;

Разложение сырья в незагустевающей пульпе, гранулирование продукта – окатыванием;

Разложение сырья в незагустевающей пульпе, гранулирование продукта распыливанием пульпы на поверхность частиц;

В зависимости от конкретных условий производства двойного суперфосфата разложение фосфатного сырья и гранулирование продукта осуществляются в различной аппаратуре. При разложении фосфатного сырья в схватывающейся массе используются апатитовый концентрат или богатые фосфориты, концентрированная фосфорная кислота (чаще всего разбавленная термическая (ТФК) с содержанием 50-55%  $P_2O_5$ ) с нормой расхода (Н) равной 100-105% от стехиометрической [20-24].

Для получения двойного суперфосфата с применением метода разложения фосфатного сырья в загустевающей пульпе в промышленности широко применяется камерный способ. Этот метод сопряжен с большой продолжительностью процесса складского дозревания продукта. Но еще существует поточный способ разложения в незагустевающей пульпе, в котором желательное использование богатых и рядовых фосфоритов и экстракционной фосфорной кислоты ЭФК с содержанием 28-39%  $P_2O_5$ . При этом образуется

подвижная (текучая) пульпа, доразлагаемая в процессе сушки в аппарате БГС. Камерно-поточный способ нашел широкое применение в промышленности, в котором применяют легко разлагаемую фосфоритную муку тонкого помола и фосфорную кислоту с содержанием 45-50%  $P_2O_5$ . Измельченный камерный двойной суперфосфат смешивают с ретуром, гранулируют и сушат, при этом степень разложения фосфорита (Кр) возрастает от 60-70% до 80-90 % [40-41].

Поточный способ получения двойного суперфосфата при всех своих преимуществах исключает применение бедных фосфоритов ввиду невозможности получения из них кондиционного удобрения. Это связано с повышенным содержанием в них кислоторастворимых примесных компонентов, в основном – соединений магния и железа, которые обуславливают повышенный расход фосфорной кислоты, снижение коэффициента разложения фосфата и ухудшение физических свойств продукта. Применительно к доломитизированному сырью считают, что в производстве двойного суперфосфата можно использовать фосфориты Каратау с массовым соотношением  $MgO/P_2O_5$  не более 0,06 [40-43]. Фосфаты железа вызывают ретроградацию  $P_2O_5$ , поэтому массовое отношение  $Fe_2O_3/P_2O_5$  в сырье должно быть не более 0,08. Таким образом, применение бедных фосфоритов для фосфорнокислотной переработки получения двойного суперфосфата весьма ограничено, однако следует отметить их повышенную реакционную способность по сравнению с апатитом, связанную с особенностями минералогического состава и структуры фосфоритов. В процессах получения двойного суперфосфата в незагустевающих пульпах степень разложения фосфатного сырья достаточно высокая, чем в загустевающей пульпе. Одним из перспективных путей увеличения степени разложения является повышения нормы фосфорной кислоты при ее использовании в процессе с рециклом маточного раствора. Авторами предложен способ получения моногидрата монокальцийфосфата (МГМКФ)

путем разложения апатитового концентрата трехкратным избытком фосфорной кислоты [44]. В этих условиях разложение идет в незагустевающей пульпе при одновременной кристаллизации  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , который после отделения от маточного раствора частично отводится в качестве продукта. Из маточного раствора, содержащего фосфорную кислоту и монокальцийфосфат, и из оставшихся кристаллов МГМКФ серной кислотой регенерируют фосфорную кислоту, которую возвращают в цикл. В этом процессе степень разложения фосфатного сырья достигает 91-96%, однако введение стадии регенерации фосфорной кислоты усложняет процесс, так как отделение фосфогипса в этом случае происходит при высоком ( $>7$ ) отношении жидкой и твердой фаз.

Циркуляционные процессы основаны на разложении фосфатного сырья избытком фосфорной кислоты, разделении образующейся суспензии и возврате маточного раствора в производственный цикл [45,46]. Отделенный осадок производственного МКФ нейтрализуют и получают высококачественный двойной суперфосфат, содержащий, в зависимости от качества фосфата, 50-59%

$\text{P}_2\text{O}_5$  усв. Необходимая для полного разложения природных фосфатов высокая норма расхода фосфорной кислоты обеспечивается за счет циркуляции насыщенного дигидрофосфатом кальция маточного раствора и свежей фосфорной кислоты. Для кристаллизации МКФ следует применять термическую кислоту с содержанием 52-55%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . При использовании относительно слабых растворов следует упаривать суспензию или оборотный раствор. Таким образом, фосфориты Каратау сравнительно широко могут быть вовлечены в производство. При этом существует уже множество разработок по переработке как фосфоритных концентратов, так и рядовых руд, являющихся низкосортным фосфатным сырьем с пониженным содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$  и значительным содержанием примесей: 21-24%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 2,5 – 4,0%  $\text{MgO}$ ; 2,3- 3,0%  $\text{R}_2\text{O}_3$ ; до 10 – 11%  $\text{CO}_2$ . При производстве фосфорной кислоты присутствующие в составе фосфатного сырья

соединения магния, железа и алюминия, нейтрализуя фосфорную кислоту, отрицательно влияют на вскрытие сырья, ухудшают фильтрующие свойства сульфата кальция и повышают захват  $P_2O_5$  в его кристаллическую решетку. Наличие в кислоте соединений магния препятствует проведению процесса упарки, т.к. повышается вязкость и происходит загустевание кислоты. Из-за такого качества кислоты при аммонизации получается низкосортный аммофос [47 – 48].

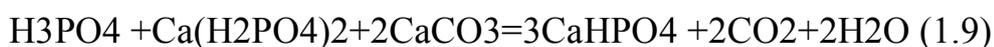
### 1.2.2 Переработка фосфатного сырья соляной кислотой

Использование соляной кислоты в производстве фосфорсодержащих удобрений ограничено, это связано следующими причинами: недостаточностью исследований по установлению возможностей солянокислотного метода; образование значительных отходов  $CaCl_2$  при преципитировании солянокислых растворов; относительно высокая летучесть  $HCl$  при температурах выше  $50^{\circ}C$  и повышенная агрессивность сред, содержащих  $HCl$  [20-22].

Основные процессы разложения фосфатного сырья соляной кислотой схематически выражаются уравнениями:



После отделения осадков фторидов и РЗЭ раствор нейтрализуют известью до выпадения в осадок дикальцийфосфата по уравнению:



Стехиометрическая норма кислоты при разложении концентратов фосфоритов является оптимальной, т.е. 2 моль  $HCl$  на 1 моль  $CaO$  в фосфорите. Эта норма обеспечивает в течение 30-60 минут извлечение  $P_2O_5$  на 97-99% из фосфоритов в раствор. Заметного влияния на извлечение  $P_2O_5$  и  $CaO$  в жидкую фазу не оказывает изменение концентрации соляной кислоты в пределах 5- 20%, но влияет на переход в нее полуторных оксидов.

С уменьшением концентрации кислоты скорость осаждения нерастворимого остатка

возрастает. При использовании 10%-ной соляной кислоты, наблюдается наибольшая скорость осаждения. Поэтому данная концентрация признана оптимальной, несмотря на то, что применение разбавленной кислоты влечет за

собой ухудшение водного баланса и увеличение объемов аппаратуры.

### **1.2.3 Переработка фосфатного сырья азотной кислотой**

Один из методов кислотной переработки фосфатного сырья основан на применении азотной кислоты с получением сложных фосфор, азот содержащих удобрений. Анализ мировой практики получения сложных удобрений показывает, что в ряде стран (особенно в странах с дефицитом серосодержащего сырья) производство минеральных удобрений азотнокислотным разложением

фосфатов имеет большое значение [50-54]. Азотнокислотная технология получения сложных удобрений включает разложение фосфата азотной кислотой с переработкой полученной азотнокислотной вытяжки. Можно получать как односторонние (фосфорные и азотные) удобрения, так и сложные удобрения, содержащие несколько питательных элементов в зависимости от метода переработки азотнокислотной вытяжки.

Наиболее известные процессы получения сложных удобрений методом азотнокислотного разложения фосфатного сырья можно разделить на две основные группы [55-58]: Процессы, при осуществлении которых весь кальций остается в продукте, но его в значительной степени связывают в нерастворимые соединения. Готовые продукты, получаемые при этом, называют нитрофосками. Процессы, при осуществлении которых кальций выводится из реакционной среды. Удобрения, получаемые в данных процессах, относят либо к нитроаммофоскам (при частичном удалении кальция), либо к нитроаммофоскам (при полном удалении кальция их состав

не отличается от состава нитроаммофосок, получаемых на основе фосфорной кислоты.) Процесс разложения фосфатов с азотной кислотой вследствие многокомпонентности образующейся системы весьма сложен. От расхода азотной кислоты зависит полнота разложения фосфата и состав образующихся продуктов. При норме 2 моль  $\text{HNO}_3$  на 1 моль  $\text{CaO}$  в фосфатном сырье процесс разложения протекает по уравнению:



Содержащиеся в фосфатном сырье, особенно в фосфоритах, карбонаты кальция и магния, примеси соединений полуторных оксидов, фторид кальция разлагаются, образуя нитраты:



На степень разложения фосфатного сырья азотной кислотой наибольшее влияние оказывают норма азотной кислоты, размер фракции фосфатного сырья и температура процесса. Незначительно влияет на скорость процесса разложения фосфатов изменение концентрации азотной кислоты в пределах 30-55%  $\text{HNO}_3$ .

Таким образом, обобщая вышеизложенное, в настоящее время, проблема рационального, более полного использования сырьевых ресурсов Центральных Кызылкумов стоит очень остро: извлечение  $\text{P}_2\text{O}_5$  из руд в полезный продукт составляет около 80 % , т.е. четверть добываемого в бассейне фосфорсодержащего сырья исключена из конечного продукта и теряется безвозвратно.

### **1.3. Гуминовые кислоты. Существующие методы увеличения выхода гуминовых кислот из углей**

Гуминовые кислоты - органические вещества, извлекаемые из природных продуктов (торф, бурый уголь, каменный уголь и др.) водными растворами щелочей, окрашивающимися при этом в тёмный цвет [40]. При нейтрализации щелочных растворов гуминовые кислоты выпадают в виде аморфных бурых осадков. В природе гуминовые кислоты образуются из растительных остатков или в результате окисления ископаемых углей и других продуктов органического происхождения. На торфяной стадии образования углей отмершие растительные остатки, попадая в почву или болото, служат питательной средой, на которой развиваются различные микроорганизмы; продуктом их жизнедеятельности и являются гуминовые кислоты. Другой путь образования гуминовых кислот в природе - окислительные процессы, протекающие при воздействии атмосферного или растворённого в воде кислорода на угли или другие вещества органического происхождения (в случае углей их называют регенерированными гуминовыми кислотами). Торфяные и буроугольные гуминовые кислоты отличаются от гуминовых кислот, образовавшихся в процессе окисления углей, отношением углерода к водороду (для первых оно меньше 15, а для вторых больше).

Содержание и состав гуминовых кислот в торфах и бурых углях колеблются в широких пределах (см. табл. 1.1.) и зависят от вида растений, на базе которых образовался торф, а также от степени его разложения. В бурых углях содержание гуминовых кислот зависит от характера угля (землистые, плотные, полублестящие и т.п.); больше гуминовых кислот содержат землистые угли.

Таблица 1.3.1.

Содержание и состав гуминовых кислот торфа и угля.

Топливо	Содержание Г.к., %	С, %	Н, %	Н, %	COOH, %	ОН, %
Торф степной (разл. 10%)	10-50	54-60	4-6	1,5-3,5	8-12,5	7-10,5
Бурые угли	35-70	62-69	4,5-5,5	0,5-1,5	7,5-18	6,5-9,5
Лигниты	17-70	62-67	4,9-6,0	-	7-9	7-9

Обычно при извлечении гуминовых кислот из торфов и бурых углей в щёлочи растворяется органического вещества больше, чем осаждается при нейтрализации. Не осаждающиеся из раствора органические вещества называют фульвокислотами. Из осаждающихся гуминовых кислот спиртом извлекаются гиматомелановые кислоты, остаток после экстракции спиртом представляет собой гумусовые кислоты.

Гуминовые кислоты являются полидисперсными системами и для разделения их на фракции с помощью растворителей широко применяются не только этиловый спирт, использование которого связано с частичной этерификацией гуминовых кислот, но и ацетон, фурфурол, фенол, тетрагидрофуран, диметилсульфоксид, диметилформамид, сульфолан. Часто, по инерции, растворимые в этих растворителях фракции называют гиматомелановыми кислотами. Сейчас уже нецелесообразно применять этот устаревший термин, введённый Хоппе-Зайлером около столетия назад для растворимой в спирте фракции гуминовых кислот торфа. Вместо этого целесообразно употреблять – «растворимая в данном растворе фракция гуминовых кислот» и соответственно «нерастворимая фракция гуминовых кислот» [41,42].

Фульвокислоты представляют из себя светлоокрашенные специфические аморфные кислоты, дающие растворы золотисто-жёлтого цвета в воде и водных растворах кислот. Из выветрившихся бурых углей они выделяются не только из кислых фильтратов после удаления гуминовых кислот, но и

непосредственно водными растворами минеральных кислот, а при сильном выветривании могут сосаждаться вместе с гуминовыми кислотами. Под термином фульвокислоты не следует подразумевать также и водорастворимые индивидуальные кислоты, как это часто делается, особенно в тех случаях, когда выход их определяется по разности. Так, в водорастворимых кислотах выветрившегося каменного угля из зоны вечной мерзлоты найдены уксусная, щавелевая, янтарная, адипиновая, о-, м-, и п-фталевые, тримеллитовая, пренитовая, 4-оксифталевая, 4-окси - 5-метил-изофталевая, диоксибензолдикарбоновая, 5-окситримеллитовая, 5-окси-пренитовая и др. В фильтрах выветрившихся бурых углей найдены аминокислоты, продукты распада углеводов, винная кислота [42-44].

Растворимые в воде и растворах минеральных кислот, а также остающиеся при осаждении из щелочных растворов гуминовых кислот светлоокрашенные аморфные фульвокислоты имеют более высокие атомные отношения Н : С, чем соответствующие гуминовые кислоты. Оптическая плотность их более низкая по сравнению с гуминовыми кислотами тех же источников, и несколько различается в соответствии с отношением Н : С; более низкая у образца из торфа, чем окисленного каменного угля. Фульвокислоты при помощи этилового эфира могут быть разделены на две фракции [45].

В работе [46] приводятся данные по разделению кислот на растворимые в спирте (гиматомелановые) и нерастворимые (гумусовые). Разделение осуществлялось экстракцией в аппарате Сокслета. Механизм выделения гуминовых и гиматомелановых кислот ещё не вполне ясен. Есть основания полагать, что эти процессы несколько сложнее, чем разделение механической смеси кислот. Гиматомелановые кислоты находятся главным образом в той фракции гуминовых кислот, которая выделяется из окисленных углей водной щёлочью без предварительной обработки их соляной кислотой. На примере образования гиматомелановых кислот

подтверждено представление о последовательно-параллельном ходе реакции окисления углей в процессе выветривания.

Растворимость в ацетоне гуминовых кислот уменьшается в следующем ряду: органы растений - торфообразователей, современные и ископаемые торфа, бурые угли и вмещающие почвы и кровли пласта. При окислении гуминовых кислот первоначально отщепляются периферийные группы с высоким содержанием кислорода, и в результате этого увеличивается в составе гуминовых кислот содержание растворимой в ацетоне фракции, которая содержит меньше кислорода, чем исходные гуминовые кислоты. При дальнейшем окислении эта фракция разрушается с образованием фульвокислот и органических кислот простого строения [47].

По химическому строению это высокомолекулярные, в основном ароматические, на ранних стадиях метоксилсодержащие, оксиоксокарбоновые кислоты, содержащие стабильные свободные радикалы. Предполагается, что конденсированные ароматические системы, включающие алициклические и гетероциклические кольца и несущие боковые цепи и функциональные группы при ядре и боковых цепях, соединены между собой кислородными и метиленовыми мостиками, ацетальными и другими связями, представляющими собой ослабленные участки макромолекул гуминовых кислот [42].

В гуминовых кислотах бурых и окисленных углей содержится (мг-экв./г): карбоксильных групп 1,8 - 5,5, фенольных гидроксильных О (в единичных случаях) - 6, карбонильных групп 2 - 4, в том числе хиноидных 0,6-4. Они содержат парамагнитные центры в концентрациях от 0,5 до  $39 \cdot 10^{17}$  е/г. Гуминовые кислоты различаются по глубине и тону окраски, оптическая плотность их щелочных растворов колеблется от 0,5 до 3, и устойчивости к действию электролитов, порог агрегации колеблется от 1 до 20 мг-экв  $\text{BaCl}_2$  на 1 л. Средняя статистическая масса колеблется от 40 до 65 тыс. по данным ультрацентрифугирования и гельфильтрации [48,49].

Гуминовые кислоты относятся к высокомолекулярным соединениям; они легко образуют коллоидные растворы, набухают и пептизируются в воде, щелочных растворах, в некоторых органических веществах, например в диоксане и пиридине. Щелочные (0,025 н.) растворы гуминовых кислот при прохождении через катиониты освобождаются от катионов. Гуминовые кислоты при взаимодействии с углекислыми солями вытесняют углекислоту, образуя соответствующие соли гуминовых кислот. Гуматы щелочных металлов растворимы в воде, щелочно-земельных - нерастворимы. Растворы гуминовых кислот обладают свойством обменивать ионы металлов.

Гуминовые кислоты склонны к окислительно-гидролитическим и таутомерным превращениям, обладают высоким окислительно-восстановительным потенциалом и образуют комплексы с металлами переменной валентности. Они представляют собой термодинамически открытые системы, так как их свойства значительно зависят от внешних условий. Реакционная способность в основном определяется их радикальной природой и характером ароматических оксиокарбоновых кислот [50-55].

Ещё на одном свойстве гуминовых кислот нам бы хотелось остановиться, так как оно открывает возможность мобилизации неусвояемых форм фосфора. Это кислотность гуминовых кислот. Кислотные свойства этих природных соединений обусловлены наличием в структуре карбоксильных и фенольных групп. Содержание кислых групп в гуминовых кислотах варьирует в зависимости от источника, из которого они выделены. Так, например, согласно данным И.И.Лиштвана и его сотрудников [53], суммарное содержание кислых групп в гуминовых кислотах торфа составляет 6,8 мг-экв/г, в том числе карбоксильных групп 3,2 мг-экв/г, фенольных гидроксидов 3,6 мг-экв/г. Гуминовые кислоты, выделенные из выветрившегося бурого угля, содержат 6,6 мг-экв/г кислых групп, из них на долю карбоксильных групп приходится 4,8 мг-экв/г [56]. По данным Л.Н.Александровой [57], содержание кислых групп в почвенных гуминовых кислотах колеблется от 6,3 до 9,8 мг-экв/г, карбоксильных групп

- от 4,0 до 5,0 мг-экв/г. Согласно Д.С.Орлову [58], диапазон содержания карбоксильных групп в различных препаратах гуминовых кислот может изменяться в интервале 1,5 - 5,7 мг-экв/г, а фенольных гидроксидов – 2,1 - 5,7 мг-экв/г.

Содержание функциональных групп гуминовых кислот определяется различными методами [59-65]. Кажущиеся константы диссоциации активных групп гуминовых кислот из александрийских бурых углей равны: для карбоксильных групп -  $1,58 \cdot 10^{-4}$ , для гидроксильных -  $3,16 \cdot 10^{-9}$  [66,67].

Известные в литературе методы извлечения гуминовых кислот из твёрдых топлив можно подразделить на две группы. Одни основаны на образовании растворимых солей гуминовых кислот при помощи действия водных растворов щелочей или щелочных солей с последующим осаждением свободных гуминовых кислот подкислением щелочного раствора минеральной кислотой. Другие методы основаны на применении органических растворителей: водного диоксана, бромистого ацетила, фурфурола, водных растворов гексаметилентетрамина и мочевины [68]. Однако, нет ни одного органического растворителя, который бы селективно извлекал гуминовые кислоты, не затрагивая в топливе другие органические вещества. Поэтому на практике пользуются только щелочными реагентами.

Перед выделением гуминовых кислот угли сначала измельчаются до размера частиц 2 - 3 мм, а затем подвергаются предварительной обработке. Для извлечения битумов выветрившиеся каменные и блестящие бурые угли исчерпывающе экстрагируются бензолом. Для разложения кальциевых солей землистые бурые угли после экстракции бензолом в течении 2 час. обрабатываются на кипящей водяной бане десятикратным количеством 5%-ной соляной кислоты, а затем отмываются водой. Делается это для разложения нерастворимых гуматов, вследствие чего выход гуминовых кислот значительно повышается.

Для извлечения гуминовых кислот применяют 2%-ный водный раствор едкого натра в десятикратном размере по отношению к весу угля, время

извлечения - 2 часа при температуре кипения. При высоком содержании кислот в исходном сырье экономично 2 - 3-кратное извлечение. При двух-часовом извлечении на водяной бане первая обработка щелочным раствором извлекает более  $\frac{2}{3}$  гуминовых кислот, последующие - лишь всё уменьшающиеся количества [69,70].

При промышленном использовании углей в качестве сырьевых источников гуминовых кислот ради экономии предварительная обработка углей не производится, а извлечение кислот делается только однократным.

После окончания варки в котёл заливается холодная вода с таким расчётом, чтобы первоначальный объём увеличился вдвое. Эта заливка способствует более быстрому осаждению твёрдых частиц неразложившегося угля. После 8 - 10 часов отстоя раствор гуматов натрия может быть слит. Осадок в баке целесообразно промыть и промывные воды использовать в качестве маточного раствора для следующей варки.

Из щелочного раствора гуминовые кислоты осаждаются минеральными кислотами. Для этого целесообразно использовать серную или соляную кислоту. В бак с щелочным раствором гуматов натрия подаётся 5%-ный раствор серной кислоты при постоянном перемешивании. Избыток в растворе серной кислоты после реакции нейтрализации должен составлять около 20 г/л. Гуминовые кислоты в свободном состоянии выпадают в виде объёмистого осадка. Важно получить крупные частицы осадка, чтобы облегчить дальнейшую фильтрацию. Для укрупнения частиц при сравнительно небольшом избытке серной кислоты может применяться нагревание раствора до кипения. Введение этой операции почти в два раза сокращает время фильтрации гуминовых кислот. После 12-часового отстаивания осадка кислот, верхняя осветлённая часть жидкости декантируется, а осадок в виде кашицы сливается на фильтр-пресс. Отфильтрованный осадок отправляется на сушку, которая представляет большую трудность, так как в осадке содержится около 95% влаги. Процесс

сушки гуминовых кислот в полочном сушиле с принудительной циркуляцией горячего воздуха продолжается 115 -120 час.

После сушки и размола осадок гуминовых кислот должен быть освобождён от сульфата натрия и веществ, адсорбированных на нём из кислотного фильтрата: фульвокислот, сахаров, пектиновых веществ и др. Для этой цели осадок гуминовых кислот промывается горячей водой несколько раз. При промывке необходимо следить за тем, чтобы реакция промывных вод была кислая, т.к. при рН, близкой к 7, гуминовые кислоты могут пептизироваться и уноситься с промывными водами. После промывки осадок направляется на вторую сушку, которая продолжается около 40 час, после чего направляется на окончательное измельчение и просев, для которого может быть использовано вибросито. Влажность готового продукта не должна превышать 10 %.

Как видно, эта технология имеет существенные недостатки. Во-первых, необходимость нагрева до температуры кипения экстрагента, длительность экстракции, заканчивающейся к тому же низким выходом гуминовых кислот. Во-вторых, трудность разделения экстрагента от остаточного угля и сложность процесса сушки гуминовых кислот.

На интенсификацию процесса извлечения гуминовых кислот направлены работы по механической активации угля в щелочной среде. Диспергирование подмосковного бурого угля в щелочной среде в диспергаторе конструкции Хотунцева - Пушкина позволило повысить выход гуминовых кислот с 22,3 до 47,2%, причём не при кипячении, а при нормальной температуре [71 - 74]. Время извлечения гуминовых кислот из угля при этом сократилось в десятки раз.

Действие щёлочи на предварительно диспергированный в водной среде уголь оказалось неэффективным. Тонкое измельчение в дистиллированной воде с последующим добавлением щелочи до получения 1%-ного гидроксида натрия дало выход гуминовых кислот всего 8,8 против 19,0% и 9,8 против 39,2% при измельчении в щелочной среде. Выход

гуминовых кислот при действии щелочи на измельченный в водной среде уголь такого же порядка, как и выход гуминовых кислот при извлечении 1%-ным раствором щелочи без диспергирования при комнатной температуре, несмотря на то, что в первом случае поверхность контакта угля со щелочью гораздо больше. Это даёт основание предположить, что выделению гуматов способствует наличие щелочи в момент обнажения свежей поверхности, т.е. совместное действие механического и химического факторов [74].

В работе [75] приведены результаты по диспергированию плотного бурого угля Ирша-Бородинского месторождения в среде щелочного реагента в вибромельнице, выход гуминовых кислот при этом возрос с 32,9 до 41,4%, а из землистого бурого угля Сергеевского месторождения - с 63,7 до 85,6%.

Гирина Л.В. [76.77], для предварительной подготовки угля перед извлечением из него гуминовых кислот испытала струйную мельницу конструкции Днепропетровского горного института, универсальный дезинтегратор-активатор специального конструкторско-технологического бюро «Дезинтегратор» (г.Таллин), центробежную планетарную мельницу ЭИ 2х150 конструкции Института геологии и геофизики, дифференциальную планетарную мельницу Института «Гидроцветмет» и лабораторную шаровую мельницу МЛ-40. При этом не обнаружено прямой зависимости между общей удельной поверхностью измельчённого угля и выходом гуминовых кислот. Предварительное измельчение угля в аппаратах ударного воздействия высокими энергиями не позволяет извлечь все гуминовые кислоты, содержащиеся в исходном угле (струйная мельница) и увеличивает выход всего на несколько процентов (универсальный дезинтегратор-активатор). Применение в качестве диспергирующего устройства шаровой мельницы (ударное воздействие невысокими энергиями в сочетании с истиранием) повышает выход гуминовых кислот на 10%. Ударно-истирающее воздействие, осуществляемое в высокоэнерго-напряжённом аппарате (в центробежной планетарной мельнице) приводит к увеличению выхода гу-

миновых кислот на 10 - 17%, т.е. около 90% сухой беззольной массы александрийского бурого угля может быть переведено в гуминовые кислоты.

В работе [78] отмечается, что при сверхтонком измельчении угля одной из причин увеличения растворимости гуминовых кислот в щелочных реагентах является изменение пористой структуры угля, увеличение его удельной поверхности.

Установлено, что при механодеструкции угля происходит изменение его химической структуры, сопровождающееся разрывом химических связей. При механических превращениях разрываются прежде всего связи C-O, C=O, O-H, C-C, C=C, C-H [79]. Наблюдается увеличение количества спиртовых, метиленовых, карбоксильных и уменьшение эфирных и метильных групп; это свидетельствует об изменении в веществах углей в основном структур неароматического характера. Выход гуминовых кислот из диспергированного угля увеличивается, но эти кислоты содержат уже больше ароматических структур с C-O - группами, меньше насыщенных структур и ароматических и алифатических эфиров, что, по-видимому, связано с окислительной механодеструкцией бурого угля. В тонко измельченных образцах угля установлен факт образования свободных радикалов, а это - первый и важнейший акт механохимической реакции. В зависимости от среды измельчения изменяется количество функциональных групп. Количество карбоксильных и фенольных групп в среде, содержащей активный акцептор кислорода, увеличивалось, а в среде аргона и углекислого газа уменьшалось [80-84].

Таким образом, размол углей приводит не только к уменьшению размеров частичек угля и развитию удельной поверхности, но и к изменению его химической структуры. Механохимическое разложение углей в воздушной и водяной средах идёт в основном по пути окислительно-гидролитической деструкции. Механохимическое воздействие на уголь может стать одним из методов окисления угля [82,85].

#### 1.4. Взаимодействие гуминовых кислот с минералами

Органическое вещество почвы активно взаимодействует с минеральными компонентами почвы. Образование органоминеральных соединений (в частности, минералорганических) – характерная и неотъемлемая черта почвообразования [64]. Исследования ряда авторов [90-100] показали, что растворенные гумусовые кислоты могут быть иммобилизованы минеральными поверхностями. Авторами [104-106] изучены способность гиббсита адсорбировать ГК и ФК, выделенных из донных отложений. Различные синтетические минералы оксидов и гидроксидов железа также могут адсорбировать значительные количества растворенного органического вещества [107].

Механизм адсорбции гумусовых кислот на минералах к настоящему времени еще до конца не изучены. Так, для минералов подкласса гидроксидов (гетит, гиббсит, лепидокрокит и др.) ряд исследователей [108] в качестве основного механизма их взаимодействия с гумусовыми кислотами предлагают анионный обмен: анионы гумусовых кислот замещают ОН-группы минерала. Карбоксильные группы гумусовых кислот могут замещать поверхностные ОН-группы гиббсита, гетита и имоголита [109].

Возможность участия в лигандном обмене координированных ОН-групп также была отмечена [110]. Адсорбция гумусовых кислот по данному механизму должна являться легко обратимой, а образующиеся минералорганические соединения легко разрушаться при увеличении рН выше 8, когда положительный заряд гидроксида алюминия или железа полностью нейтрализуется. Однако, как свидетельствуют авторы, невозможность полной экстракции гумусовых кислот из почв говорит о том, что связывание гумусовых кислот минералами может протекать также и по иным механизмам.

В качестве вероятных форм связи между гумусовыми кислотами и

минералами указывает хемосорбция и адгезия [69]. Всем карбоновым кислотам присуще комплексообразование. Начиная с низших аналогов монокарбоновых кислот – муравьиной и уксусной. В наибольшей мере оно проявляется у тех кислот, в молекуле которых рядом с карбоксигруппой (в  $\alpha$ -,  $\beta$ -, орто-положениях) находятся электродонорные группы [111].  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $>\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $>\text{NH}\equiv\text{N}$  (1.14) Могут быть и другие группы, способные к образованию дополнительной координационной связи с ионом металла. Гумусовые кислоты обладают значительной способностью к образованию комплексных и внутрикомплексных (хелатных) соединений с железом и алюминием, а также с медью и другими поливалентными катионами.

Гуминовые кислоты образуют внутрикомплексные соединения со многими металлами, которые в зависимости от pH среды приобретают большую подвижность или образуют прочные нерастворимые в воде соединения. При рассмотрении комплексообразования следует иметь в виду, что взаимодействие ГВ с катионами металлов может сопровождаться не только реакцией замещения водорода карбоксильных групп, но и адсорбцией, седиментацией и др. Тот или иной процесс определяется, прежде всего, кислотностью среды и физико-химическими свойствами взаимодействующих с ионами металлов гумусовых соединений.

Гуминовые вещества активно реагирует как с катионами, так и с оксидами и гидроксидами металлов и сложными почвенными минералами, образуя химически разнообразные и биологически устойчивые соединения. К примеру, при pH 3,0 логарифм константы устойчивости (pK) комплексов ФК с ионом трехвалентного железа был равен 6,1, с ионом алюминия -3,7; для ионов разных металлов ( $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  и  $\text{Cu}^{+2}$ ) находился в интервале от 1,9 до 3,3; при pH 5,0 интервал значений pK повышается до 2,1-4,2.

Установлено, что ионы марганца и кобальта образуют с ФК внешнесферные комплексы, тогда как медь и железо – внутрисферные

комплексы, причем в отношении кобальта ФК характеризуются более высокой комплексообразующей способностью, чем ГК. По мнению исследователей [106-113], поведение комплексных и адсорбированных соединений ФК с железом, алюминием или их гидроксидами зависит от рН среды, присутствия ионов натрия и кальция, а также от количества и соотношения гидроксидов железа и алюминия.

В повышенной кислотности среде железо и алюминий мигрируют в форме комплексных соединений ФК с ионами алюминия и закисного железа. При более высоком рН среды образуются комплексы с гидратированными ионами железа и алюминия, но область их существования ограничена, поскольку эти комплексы стабильны лишь в присутствии щелочных ионов. Кроме того, железо и алюминий могут мигрировать и в виде гидроксидов, адсорбированных на коллоидных частицах ФК. Эти комплексы мало устойчивы, но способны транспортировать значительные количества металлов. Присутствие ионов кальция или увеличение заряда ионов металлов вызывают их флокуляцию. Алюмо- и железогумусовые соединения образуются в результате обменных реакций между несилкатными формами полуторных оксидов ( $R_2O_3$ ) и водородом функциональных групп ГК. По сравнению с ГК фульвокислоты обладают большей способностью переводить железо и алюминий из находящихся в осадке гидроксидов в раствор. Причем в алюможелезогумусовых хелатных соединениях, образованных гуминовыми кислотами, катионы железа и алюминия не только замещают ион водорода карбоксильных и фенолгидроксильных групп, но и образуют связи с азотсодержащими функциональными группами гумусовых кислот.

Подвижность (растворимость) соединений гумусовых кислот с полуторными оксидами зависит от того, какие катионы замещают ион водорода кислотных функциональных групп. Так, если замещающим катионом является ион натрия, то гели алюмо- и железо гумусовые соединения легко пептизируются.

Обнаружено [107], что с повышением содержания катионов кальция, алюминия и железа наблюдалось увеличение гидрофильной (смачивающей) и уменьшение гидрофобной (несмачивающей) фракции в составе водорастворимого органического вещества. Эффекты различались (кальций меньше алюминий меньше железа) и были более заметными при низких концентрациях водорастворимого органического вещества и высоких значениях рН.

Число координационных узлов в макромолекулярных комплексах ГК с ионами металлов различно ( $Pb < Ni < Zn < Co < Cd < Mn < Ca < Mg$ ). То, что ГВ являются природными комплексами и при взаимодействии с соединениями тяжелых металлов способствуют переводу последних в менее подвижные формы и, следовательно, существенному снижению токсичности, может использоваться при очистке промышленных сточных вод. Гумусовые кислоты могут растворять различные минералы, например, полевые шпаты, слюды, хлориты, глинистые минералы, оливин, апатит, нефелин, роговую обманку и проч. Взаимодействуя с минералами, ГК и ФК способны извлекать из них алюминий, железо, марганец, медь и другие элементы. И образовывать с ними подвижные соединения; при этом минералы разрушаются. Кроме того, ГК обладают значительной способностью растворять фосфат ионы.

Из приведенных сведений видно, что в результате комплексообразования гуминовых вытяжек могут способствовать увеличению подвижности Fe и Al. В системах, образующихся при разложении фосфоритов фосфорной кислотой Fe и Al образуют труднорастворимые соли  $FePO_4$  и  $AlPO_4$ . И в случае их контакта с ГК их растворимость может увеличиться, а степень использования фосфора растениями возрастет. В то же время, взаимодействие ГК с растворимыми фосфатами кальция и магния не должно снизить их подвижность в растворах.

### 1.3. Производство и применение органоминеральных удобрений

Одним из нетрадиционных источников пополнения запасов органического вещества в орошаемых почвах могут стать бурые угли, а также углегуминовые удобрения, полученные обработкой бурого угля различными щелочами [153]. Использование бурых углей, торфа и других каустобиолитов для получения органоминеральных удобрений давно интересовало ученых и практиков сельского хозяйства. Каустобиолиты являются важным источником азота и ряда других полезных для растений химических элементов (кальций, магний, цинк, медь, железо, марганец), хорошими ионообменниками и структурообразователями почв. Ионообменная способность каустобиолитов и определяет возможность их эффективного использования на засоленных почвах. Но не все угли подходят для получения из них удобрений. Наиболее важными показателями, характеризующими угли как сырьё для приготовления гуминовых удобрений, являются содержание гуминовых кислот, которое находится в обратной зависимости от содержания золы, а также ёмкость поглощения аммиака, которая находится в прямой зависимости от содержания гуминовых кислот [154]. Этим показателям отвечают только окислившиеся в природных условиях, так называемые, выветрелые угли. В выветрелых углях содержится от 40 до 84% гуминовых кислот, 0,7-2,5% общего азота, 1-4% серы. Ёмкость поглощения углём аммиака сравнительно высокая – до 5%, зольность небольшая, в среднем – 15-20%. Кроме обычно встречающихся железа, магния, кальция, фосфора в окисленных углях найдены микроэлементы: марганец, кобальт, медь, молибден, никель от 0,01 до 0,1% [155].

Именно из таких углей, содержащих не менее 40% гуминовых кислот, в начале семидесятых годов на комбинате «Башкируголь» (Бабаевское месторождение угля, содержание гуминовых кислот 63,1%), Винницком и Сумском (Украина) суперфосфатных заводах (Александрийское месторождение угля, содержание гуминовых кислот 52,2%), Кокандском

(Узбекистан) суперфосфатном заводе, содержание гуминовых кислот 40,1%), на заводах Иркутска (Гусино-Озерское месторождение угля, содержание гуминовых кислот более 40%) были приготовлены крупные партии углеаммиачных, углекалиевых, угленатриевых удобрений, угольных ростовых веществ (гуматов аммония, калия, натрия) и органоминерального удобрения «Гумофос» для широких агрохимических испытаний. Метод получения гуминовых удобрений заключался в обработке углей слабыми растворами щелочей ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ), благодаря чему гуминовые кислоты переходят в соли (гуматы аммония, калия, натрия), становятся растворимыми в воде и доступными для усвоения растениями. А процесс получения «Гумофоса» состоял в смешении одной тонны сухого угля с 50-100 литрами аммиачной воды и 50-100 кг одинарного суперфосфата [156-159]. Основы этой технологии были разработаны учеными Херсонского и Днепропетровского сельскохозяйственных институтов [160-163].

Из физиологических особенностей действия гуминовых кислот на растения вытекают следующие главные задачи технологии гуминовых удобрений:

1) регулирование растворимости гуминовых кислот в сырье и подбор для этой цели соответствующих компонентов, исходя из того, что оптимальная для жизнедеятельности растений концентрация гуминовой кислоты в растворе наступает при pH 7,2 – 7,3;

2) сочетание в едином комплексе источников минеральной и органической пищи, способных удовлетворить потребность в ней растений на ранних этапах развития [160-162].

Суть примененной технологии получения углегуминовых удобрений заключалась в следующем: рядовой бурый уголь дробят на молотковой дробилке до размера частиц 1 мм. Дробленный уголь рассеивают на грохоте типа качающегося с проволочным ситом; при влажности угля выше 48% рассев производят на валково-дисковом грохоте. Остаток направляется на повторное дробление. Измельченный уголь собирают в аккумулирующий

бункер. Из бункера барабанным или ячеистым дозатором уголь дозируют в лопастной смеситель. Сюда же, из напорного бака через калиброванную диафрагму вводят раствор щелочи и опрыскивают уголь разбрызгивателем в виде душевой сетки. В напорный бак щелочь постоянно закачивается насосом из приемного резервуара. Смешивание в смесителе происходит в течение 2-3 мин. при 60 оборотах в минуту вала смесителя. Напорный бак и резервуар снабжены системой змеевиков для поддержания заданной температуры. Смесь угля со щёлочью для наиболее полного смешивания и дореагирования направляют в одновальный винтовой смеситель, также лопастной, но с изменяемым углом поворота лопастей. Благодаря этому время пребывания смеси в смесителе может изменяться в пределах 10-30 мин. Готовые удобрения накапливают в бункере и объёмными дозаторами затаривают в крафт-мешки.

При получении углеаммиачного удобрения измельченный (1,0 мм) бурый уголь с влажностью до 58% обрабатывается аммиачной водой 24%-ной концентрации из расчета 104 литра на тонну абсолютно сухого угля. После тщательного перемешивания угля с аммиачной водой в течении 20 мин. масса высушивается до 20-30% влажности, при которой углеаммиачное удобрение обладает хорошей сыпучестью. После сушки, полученное удобрение измельчается до крупности 3 мм и затаривается.

При получении углекалиевого удобрения измельченный уголь обрабатывается 42%-ным раствором едкого калия в соотношении 14 : 1 в пересчете на абсолютно сухой уголь.

При получении угленатриевого удобрения уголь обрабатывается раствором едкого натра в соотношении 8,5 : 1 и через 20 – 30 мин. после прекращения реакции затаривается.

Углегуминовые ростовые вещества получались путем экстракции щелочью гуминовых кислот и отделением раствора из массы угля. Так, углегумат аммония получался следующим образом: измельченный уголь (1-2 мм) засыпался в реактор, в который налита четвертая часть 8%-ного

раствора аммиачной воды, и всё перемешивается до однородной массы. После этого заливается оставшая часть аммиачной воды, вновь всё перемешивается до получения однородной массы и подогревается до 37-40<sup>0</sup>С. При этой температуре смесь оставляется на экстрагирование на 24 часа с периодическим перемешиванием в первые 6-8 часов. По истечении 24 часов смесь вновь тщательно перемешивается и после 18-20 часового отстаивания при комнатной температуре или немедленного центрифугирования, экстракт разливается в тару и отправляется потребителю. Полученный экстракт представляет собой стимулятор роста углегумат аммония. Соотношение аммиачной воды к абсолютно сухому бурому углю 5 : 1. Выход углегумата аммония составляет 65-70% от объема аммиачной воды. Отстоявшаяся твердая фаза может быть использована в качестве основного азотсодержащего удобрения под все сельскохозяйственные культуры [157].

Распыление угольных ростовых веществ (УРВ) с самолётов дало наибольшую прибавку урожая яровой пшеницы. Эффективность УРВ резко возрастает по фону удобрений. Так, урожайность яровой пшеницы на участках, засеянных предварительно обработанными семенами, была выше на 4,2 – 5,4%, а по фону удобрений – на 31,7% (на 5,6ц/га).

С целью выяснения возможности использования остатков бурого угля после экстрагирования из него угольных ростовых веществ («хвосты» бурого угля) в качестве основного удобрения, в 1962г был заложен опыт с внесением подобных остатков (после экстрагирования гумата аммония) в почву. Подопытная культура – кормовые бобы. Урожайность их повысилась на 38% и повышение её шло как за счёт увеличения полновесности бобиков (на 11%), так и количества завязавшихся бобиков на одном растении (на 52%). Таким образом, утилизация бурого угля идёт полностью: извлекается вначале угольное ростовое вещество, а остаток, так называемый «хвосты», используется в качестве основного органоминерального удобрения.

Применения Гумофоса на серозёмах, лугово – серозёмах и сазно – луговых почвах урожайность кукурузы выросла на 14-20%, сахарной свеклы

– на 15-20%, овощных культур (капуста, томаты) – на 15-30%. В опыте с озимым ячменём окисленный уголь в его естественном виде и Гумофос вносились при подкормке в фазу кущения по 5 ц/га. По варианту с углем была зафиксирована прибавка зерна ячменя 1,7 ц/га, а по Гумофосу – 2,5 ц/га, при среднем урожае на контроле 29,5 ц/га. Гуминовые удобрения не только повысили урожай, но и изменили химический состав плодов растений. Так, содержание сахара в свекле увеличилось на 0,4 - 1,0%. Произошло ускорение процесса созревания овощных культур на 8-12 дней, кукурузы – на 5-6 дней [155,175-176].

В Узбекистане аммонизированные углегуминовые удобрения, Гумофос и препараты, полученные окислением углей, в течение четырех лет испытывались Институтом почвоведения и агрохимии, Ташкентским сельскохозяйственным институтом, Институтом хлопководства и Институтом овощебахчевых культур и картофеля [187-191]. Испытания показали, что гуминовые удобрения способствовали сохранению фосфора суперфосфата в почве в растворимой форме, стимулировали выделение углекислоты из почвы, а также усиливали процесс нитрификации азота в течение более длительного времени, чем при использовании минеральных удобрений. Применение гуминовых удобрений под хлопчатник не заменяет внесения минеральных удобрений. Оно целесообразно лишь как добавка к минеральным удобрениям при их использовании в ранние фазы развития растений. Применение гуминовых удобрений в виде гумата аммония, аммонизированного угля и Гумофоса под хлопчатник дополнительно к минеральным удобрениям на типичных сероземах увеличило урожай хлопка-сырца на 1,5-3,4 ц/га. Внесение гуминовых удобрений способствовало раннему образованию первых коробочек, а также ускоряло их раскрытие и созревание.

Аммонизированный уголь, внесенный в количестве 150-600 кг/га совместно с минеральными удобрениями под кукурузу, повысил урожай зерна на 7,5-16,3 ц/га, или на 11-24% по сравнению с действием минеральных

удобрений. Наибольший урожай зерна кукурузы получен при внесении гуминовых удобрений в норме 150 кг/га. Под влиянием аммонизированного угля содержание крахмала в зерне кукурузы увеличилось на 0,7-1,7%.

Под картофель гуминовые препараты вносили в фазу бутонизации. Наибольшая прибавка урожая была получена от внесения больших доз (8 ц/га) гуминовых удобрений и Гумофоса. Она составила 45-50 ц/га. Отмечен одинаковый эффект от внесения гуминовых удобрений и Гумофоса. Такая же прибавка урожая получена от внесения в почву всего 20 кг/га гумата аммония. Последний повышал содержание крахмала и белка в клубнях картофеля. Большой эффект в урожае был получен от комбинированного применения гумата аммония (внесение в почву 20 кг/га плюс опрыскивание растений 0,2% - ным раствором в фазу цветения).

Таким образом, вышеприведенный материал убедительно свидетельствует о перспективности вовлечения углегуминовых удобрений в сельскохозяйственное производство. Роль их при этом может быть двойкой: либо как удобрения, либо как стимуляторы роста и развития растений.

## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Методика выполнения химических анализов, определения физических свойств и проведения физико-химических исследований

В работе использована представительная проба угольной мелочи марки БОМСШ (бурый, орех, мелкий, семечка, штыб) Ангреноского месторождения, имеющая после сушки до воздушно сухого состояния и измельчения в шаровой мельнице до размера частиц 0,25 мм следующий состав (вес.%): влага 14,1; зола 13,7; органика 72,2; гуминовые кислоты 4,1% на органическую массу. Проведенный нами минералогический анализ шлихов по методике [235] показал наличие в минеральной части угля кварца, кальцита, пироксена, опала, полевого шпата, магнетита, мусковита. Азотную кислоту брали с Чирчикского ОАО «Электркимёсаноат» концентрацией 59%. Процесс окисления проводился при концентрации азотной кислоты от 10 до 40%, температуре от 30 до 60<sup>0</sup> С, продолжительности от 30 до 120 мин и весовом соотношении уголь: HNO<sub>3</sub> от 1 : 0,4 до 1 : 2. Причем под соотношением уголь: HNO<sub>3</sub> имелось ввиду соотношение органической части угля к моногидрату азотной кислоты. Опыты осуществляли в стеклянном цилиндрическом реакторе, снабженном термостатирующей рубашкой и винтовой мешалкой. В реактор заливали кислоту, устанавливали заданную температуру, включали мешалку и загружали навеску бурого угля. По окончании процесса реакцию массу разделяли на жидкую и твердую фазы. Твердую фазу отмывали дистиллированной водой от азотной кислоты до нейтральной реакции, сушили до воздушно сухого состояния и определяли в ней зольность, влажность, органику и выход гуминовых и фульвокислот. Зольность определяли по ГОСТ 11022-75, влажность – по ГОСТ 11014-70, органику – по разности между 100 и суммой процентных содержаний золы и влаги, выход гуминовых кислот – по ГОСТ 9517-76.

Жидкую фазу и все промывные воды собирали вместе, измеряли общий объем и определяли водорастворимые органические вещества путем

выпаривания раствора в водяной бане и высушивания твердого остатка до постоянного веса, с последующим его сжиганием для определения зольности и вычитания её.

Сухая и беззольная органическая часть жидкой и твердой фазы – это не что иное, как нитроуголь. Методика его определения описана в работе [236]. Выход нитроугля рассчитывали на органику исходного угля.

Щелочерастворимые органические вещества извлекали из окисленного угля 2-х %-ным водным раствором едкого натра в десятикратном размере по отношению к весу угля, время извлечения – 2 часа при температуре кипения. Применялась тройная экстракция. Полнота извлечения контролировалась по цвету экстрагента – последний становился бесцветным при полном извлечении гуминовых кислот. Твердую фазу от жидкой отделяли центрифугированием. Измеряли общий объем раствора. Из него брали аликвоту, высушивали до постоянного веса, взвешивали, затем прокаливали. Разница между высушенным осадком и зольной частью давала нам количество щелочерастворимых органических веществ [69].

Твердая фаза окисленного угля после отделения из него щелочерастворимых органических веществ представляет из себя остаточный уголь. Его тщательно промывали дистиллированной водой, затем высушивали до постоянного веса и определяли выход на органическую массу.

Разница между количествами щелочерастворимых органических веществ и гуминовых кислот дает нам содержание фульвокислот в окисленном угле.

Определены нами и оксиды азота, выделяющиеся при окислении бурого угля азотной кислотой. С помощью водоструйного насоса они пропускались через поглотители с 0,5 Н раствором NaOH. Все растворы собирались вместе, доводились до метки 500 мл, откуда бралась аликвота для определения азота по Кьельдалю [237].

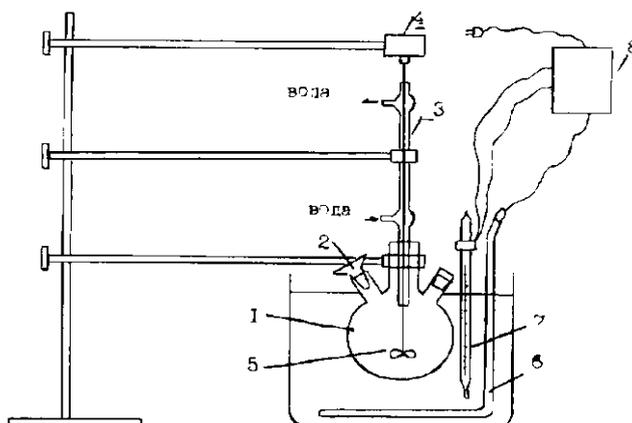
Измельчение сырья осуществлялось с использованием шаровой мельницы. Объем барабана составил 6л, а масса загруженного материала – 1 кг. Отношение веса шаров к массе загрузочного материала принималось равным

3\1. После измельчения был проведен отбор пробы на анализ, их рассев на фракции (рисунок 3.1).



Рисунок 3.1 – Шаровая мельница

В лабораторных условиях для исследования процессов разложения фосфатного сырья, окисления угля, щелочной экстракции окисленного угля использована следующая экспериментальная установка (рисунок 3.2).



1 – колба, 2 – воронка, 3 – обратный холодильник, 4 – моторчик, 5 – мешалка, 6 – нагреватель, 7 – контактный термометр, 8 – реле, 9 – термостат  
Рисунок 3.2 – Схема лабораторной установки

Элементный состав исходного и окисленного углей, выделенных из

них гуминовых кислот и остаточных углей, а также содержание функциональных групп в этих продуктах. Количество углерода и водорода находили классическим методом по Прегли [238]. Азот определяли по методу Дюма [239]. Сумму кислород + сера находили по разности  $[100 - \sum (C + H + N)]$ . Функциональные группы выявляли сорбционным методом, основанным на способности активных кислых групп, содержащихся в органической массе, реагировать с едким баритом и уксуснокислым кальцием в водной среде [240]. Разложение фосфорита проводили при температуре  $40^{\circ}\text{C}$  в течение одного часа. Затем массу аммонизировали до pH 3,7-4,2, сушили при  $70-75^{\circ}\text{C}$  до содержания влаги в продукте 4-6% и анализировали. Анализ производился по известным методикам [271,272]. Усвояемая форма  $\text{P}_2\text{O}_5$  в продукте определялась как по 2%-ной лимонной кислоте, так и по 0,2 молярному раствору Трилона Б. Термический анализ исходных углей и полученных на их основе органоминеральных удобрений на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей при нагреве до  $900^{\circ}\text{C}$  со скоростью 10 град/мин. Чувствительность гальванометра составляла ДТА, ДТГ – 1/10, ТГ – 200. Навески помещались в корундовый тигель с диаметром 10 мм без крышки. Эталонном служила  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Нагрев осуществлялся в атмосферных условиях.

### **ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ ПУТЕМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СМЕСИ ФОСФОРИТА С БУРЫМ УГЛЕМ**

#### **3.1. Изучение процессов механической и химической активации Ангренского бурого угля и фосфоритов Центральных Кызылкумов**

Суть технологии получения органоминеральных удобрений заключается в обработке щелочами окисленных в природных условиях, так называемых выветрелых углей, углей, содержащих более 45% гуминовых кислот и в последующем их смешении с суперфосфатом. Однако Ангренский бурый уголь содержит всего 4,1% гуминовых кислот. Поэтому его необходимо окислять искусственным путем и довести содержание в нем гуминовых кислот до 50 и выше процентов. После чего можно получить компонент для создания высокоэффективных органоминеральных удобрений, способствующих накоплению гумуса в почве.

В работе [1] показана практическая возможность получения органоминеральных удобрений путем окисления бурого угля Ангренского месторождения азотной кислотой и последующего разложения угольной азотнокислотной пульпой фосфоритов Центральных Кызылкумов.

А в работе [2] бурый уголь обрабатывали 5 н. азотной кислотой. Окисленные пробы угля смешивали с молотым фосфоритом, водным раствором аммиака и мочевиной. Окисление угля привело к снижению в нем содержания углерода. Содержание водорода изменилось незначительно. Содержание органически связанного азота увеличилось с 1% в исходном материале до 11-13% в удобрениях. Значительно повысились в угле количества гуминовых кислот и фульвокислот. Из добавленного фосфорита за счет остаточной азотной кислоты и образовавшихся органических кислот

часть фосфора перешла в усвояемую для растений форму. В краткосрочных вегетационных опытах даже при внесении высоких количеств (2 т/га) не отмечался фитотоксический эффект.

Мы поставили перед собой цель разработать технологии получения органоминеральных удобрений на основе бурого угля Ангреноского месторождения и фосфоритов Центральных Кызылкумов путем механической деструкции угля в присутствии фосфорита с последующей их обработки азотной кислотой.

Известно, что механодеструкция угля сопровождается как нарушением межмолекулярного взаимодействия, так разрывом химических связей макромолекулах органических веществ, происходит изменения конфигураций молекулярных цепочек, межатомных расстояний, а также искажение валентных углов. Особенно эти явления характерны для жестких стекловидных органических веществ. Указанные изменения сопровождаются ослаблением межмолекулярных связей, увеличением свободной энергии, растяжением цепочек высокополимеров возрастанием межатомных расстояний, приводящих к разрыву связи [3].

Ведущим фактором образования гуминовых веществ считаются высокие сдвиговые давления, приводящие к необратимым деформациям структур.

Следует ещё отметить, что при механической воздействию на фосфаты происходит деформация кристаллической решетки и аморфизация структуры фосфатных минералов, что приводит к увеличению их активности. В результате резко повышается растворимость природных фосфатов в слабых растворах, имитирующих гуминовых кислотах [4, 5]. Применение добавок при механической активации обусловлено, главным образом, увеличением содержания лимоннорастворимых форм фосфата, что является основной характеристикой усвояемого фосфора для растений. В качестве добавок используют различные соли – сульфат натрия, сульфат и нитрат аммония,

хлориды калия и аммония, а также цеолиты и бурые угли [6].

В этой связи перспективна механическая активация фосфатного сырья в присутствии бурых углей с целью увеличения выхода гуминовых кислот в последнем.

В работе использовалась представительная проба угольной мелочи марки БОМСШ (бурый, орех, мелкий, семечка, штыб), имеющая после сушки до воздушно сухого состояния и измельчения в шаровой мельнице до размера частиц 0,25 мм следующий состав (вес. %): влага 14,1; зола 13,7; органика 72,2; гуминовые кислоты 4,1% на органическую массу. Азотную кислоту брали с ОАО «Максам-Чирчик» концентрацией 59%. В качестве фосфатного сырья была взята фосфоритовая мука Центральных Кызылкумов и её отход – пылевидная фракция, составы которых приведены в табл. 1.

Таблица 1.

**Состав (вес. %) исходного фосфатного сырья.**

Виды фосфоритов	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	F	CO <sub>2</sub>	$\frac{CaO}{P_2O_5}$
Рядовая фосфоритовая мука	18,80	46,71	1,24	1,05	1,75	2,0	15,19	2,48
Пылевидная фракция	18,54	44,72	0,95	0,80	0,80	2,22	14,80	2,41

Эксперименты проводили следующим образом. Вначале приготовили смеси бурого угля с одной частью фосфатного сырья, затем их подвергли истиранию в фарфоровой ступке также до размера частиц менее 0,1 мм. Смеси готовились в диапазоне соотношений Уголь : ФС = 1:0,5 и 1:0,7. После чего в стеклянный реактор с винтовой мешалкой и термостатирующей водяной рубашкой заливали 30%-ный водный раствор азотной кислоты. После обогрева до 40<sup>0</sup>С включали мешалку и в реактор постепенно подавали предварительно приготовленный порошок смеси из угля и фосфатного сырья, для окисления угля и повышения в нем содержание гуминовых

кислот. Весовое соотношение органической части угля к моногидрату азотной кислоты варьировали от 1:1,2 до 1:2,0. Окисление проводили в течение 60 мин.

Далее к полученным продуктам окисления добавили остальное количество фосфатного сырья. Общее количество фосфоритов рассчитывали исходя из количества первоначально взятой на окисление угля азотной кислоты. При этом соотношение Уголь : ФС составило 1:1,9-4,75. А норма азотной кислоты на разложение фосфоритов была взята нами в размере 40-60% от стехиометрии на окись кальция в сырье.

Разложение фосфорита проводили при температуре 40°C в течение одного часа. Затем массу аммонизировали до pH 3,7-4,2, сушили при 70-75°C до содержания влаги в продукте 4-6% и анализировали. Анализ производился по известным методикам [7, 8]. Усвояемая форма P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в продукте определялась как по 2%-ной лимонной кислоте, так и по 0,2 молярному раствору трилона Б. Результаты экспериментов приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Состав органоминеральных удобрений, полученных при механической и азотнокислотной переработке Ангренского угля и рядовой фосмуки  
Центральных Кызылкумов**

№	Расходы исходного сырья				рН пульпы	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> общ., %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> усв., %		СаО <sub>общ.</sub> , %	СаО <sub>водн.</sub> , %	N, %	Органические вещества, %	Гуминовые кислоты, %
	Соотношение Уголь : ФС	Соотношение уголь : HNO <sub>3</sub>	Норма HNO <sub>3</sub> на разложение СаО в сырье, %	Соотношение Уголь : ФС			по 2% лим. кислоте	по 0,2 М Тр.Б.					
<b>на основе рядовой фосфоритовой муки</b>													
1	1 : 0,5	1,2	40	2,35	4,1	15,44	11,73	7,98	38,2	14,74	5,24	24,92	16,94
2	1 : 0,7	1,2	60	1,2	2,37	12,70	10,19	8,88	31,4	15,5	7,3	30,99	21,07
3	1 : 0,5	1,4	40	2,8	3,8	13,12	10,11	6,56	32,6	12,18	5,52	22,25	15,13
4	1 : 0,7	1,4	60	1,5	2,20	10,22	9,08	6,85	26,2	12,95	7,69	27,21	18,50
5	1 : 0,7	1,6	40	3,1	3,21	10,98	7,34	5,32	28,31	10,61	5,58	19,11	12,77
6	1 : 0,7	1,6	60	1,8	1,86	9,17	7,69	6,34	23,28	11,28	7,74	23,61	16,0
7	1 : 0,5	2	40	4,25	3,16	11,61	8,86	5,51	29,62	11,43	5,88	16,21	11,04
8	1 : 0,7	2	60	2,47	1,73	9,58	8,75	6,61	24,59	12,49	8,09	20,17	13,83
<b>на основе пылевидной фракции</b>													
1	1 : 0,5	1,2	40	2,49	4,23	15,52	11,19	7,68	37,3	13,5	5,14	23,82	15,24
2	1 : 0,7	1,2	60	1,35	2,48	12,83	9,89	8,53	30,6	14,2	7,2	29,89	20,01
3	1 : 0,5	1,4	40	2,96	3,92	13,21	9,91	6,28	31,3	11,2	5,42	21,23	14,19
4	1 : 0,7	1,4	60	1,65	2,42	10,32	8,79	6,41	25,0	11,78	7,55	26,18	17,56
5	1 : 0,7	1,6	40	3,26	3,33	11,01	7,23	5,12	27,21	9,12	5,47	18,15	11,19
6	1 : 0,7	1,6	60	1,91	2,1	9,23	7,42	6,11	22,24	10,1	7,62	22,51	15,2
7	1 : 0,5	2	40	4,47	3,4	11,76	8,68	5,28	28,50	10,33	5,44	15,18	10,12
8	1 : 0,7	2	60	2,61	2,1	9,64	8,55	6,14	23,42	11,6	8,1	19,16	12,77

Картина для двух видов фосфатного сырья аналогичная. Чем больше норма азотной кислоты и чем меньше берется фосфатного сырья, тем меньше P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>общ. в продукте, но тем больше относительное содержание усвояемой формы P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, водорастворимой формы СаО, азота, органического вещества и гуминовых кислот.

При применении добавок фосфоритов к углю приводит к значительному увеличению, как

степени окисления органической массы, так и повышению усвояемой формы фосфора в фосфатном сырье. То есть предварительная механическая обработка бурого угля в присутствии фосфатного сырья положительно влияет на полезные характеристики конечного продукта.

Таким образом, совмещение механической и химические способы обработки бурого угля Ангреновского месторождения и фосфоритов Центральных Кызылкумов позволяет получить эффективные азотно-фосфорно-гуминовые удобрения.

### **3.2. Механохимическая активация фосфоритов Центральных Кызылкумов в присутствии окисленного бурого угля.**

Механохимическая активация фосфатного сырья является эффективным приемом перевода фосфора в этом сырье из неусвояемой для растений формы в усвояемую [1,2]. Так, измельчение рядовой фосфоритовой муки Центральных Кызылкумов в фарфоровой ступке до размера частиц менее 0,16 мм приводило к повышению относительного содержания усвояемой по лимонной кислоте формы  $P_2O_5$  с 14,15% до 32,4% [3]. Ещё больший эффект достигается при измельчении различных видов фосфоритов Центральных Кызылкумов в присутствии нитрата либо сульфата аммония. В продуктах измельчения относительное содержание усвояемой формы  $P_2O_5$  менялось от 56,0 до 98,0% в зависимости от весового соотношения фоссырье : соль аммония [3-6]. Таким же высокоэффективным активатором фосфатного сырья при его измельчении является и окисленный бурый уголь. Об этом свидетельствуют патенты на новые способы получения органоминеральных удобрений. Так, по патенту [7] природные фосфаты, предназначенные для производства удобрений, а также фосфаты, находящиеся в почве, разлагают действием гумата аммония или гумата щелочного металла. Образующиеся при этом гумато-фосфатные комплексные соединения переводят имеющиеся в почве нерастворимые фосфаты в растворимую форму.

По патенту [8] молодой воздушносухой бурый уголь, содержащий 35% воды, 12% золы и 13% смол, включающих 25% фенолов и других кислых веществ, смешивают в шаровой мельнице с основным фосфатом. Смесь падает на быстро вращающиеся вальцы и после продавливания через сито получают готовый продукт.

По патенту [9] крупнозернистый природный фосфат кальция (величина зерен 10-50 мм) смешивают с лигнитом, содержащим 65% С, 5% Н, 33% О, взятым в количестве 30-40%, и подвергают измельчению в дезинтеграторе в таких условиях, что на поперечное сечение каждой частицы материала приходится от 3 до 8 ударов в секунду. Размер частиц измельченного материала: 1мм – 5%, 0,25мм – 25%, 0-0,25 мм – 70%.

Сущность изобретения, запатентованного в [10], заключается в смешивании фосфатного сырья с органической добавкой, в качестве которой используют смесь окисленного бурого угля и технического гидролизного лигнина, при массовом соотношении компонентов 1:2:1 – 1:2:1,5 соответственно, с последующим измельчением полученной смеси.

В патенте [11] предложено получать органоминеральное удобрение путем смешения природного фосфата с содержанием 6,0 – 18,0%  $P_2O_5$  с бурым углем и кварц-глауконитовой рудой, взятых в соотношениях (мас. %) бурый уголь 30-70, фосфорит 20-40 и кварц-глауконитовая руда 10-30.

В патенте [12] окисленный бурый уголь с содержанием 70% гуминовых кислот смешивается с фосфоритом, в котором находится от 4 до 16%  $P_2O_5$ . Компоненты берут в следующем соотношении : уголь 25,0-35,0%, фосфорит 65,0-75,0%. Смесь измельчается в шаровой мельнице в течение 30 мин, а затем гранулируется в тарельчатом грануляторе. В этом патенте говорится о том, что фульвокислоты, присутствующие в бурых углях, реагируют с ионами кальция фосфатов, благодаря чему увеличивается их растворимость и усвояемость растениями.

Но ни в одном из этих патентов ничего не сказано о степени активации  
фосфатного сырья при его

измельчении с окисленным углем, о том, сколько же фосфора переходит при этом из неусвояемой для растений формы в усвояемую.

Мы решили восполнить этот пробел. В работе использована представительная проба угольной мелочи марки БОМСШ (бурый, орех, мелкий, семечка, штыб) Ангреноского месторождения, имеющая после сушки до воздушносухого состояния и измельчения в шаровой мельнице до размера 0,25 мм следующий состав (вес.%): влага 14,1 зола 13,7; органика 72,2; гуминовые

кислоты 4,1% на органическую массу. В качестве фосфатного сырья взяты рядовая фосфоритовая мука и пылевидная фракция фосфоритов Центральных Кызылкумов. Мука содержала (вес.%):  $P_2O_{5\text{общ}}$  17,20;  $P_2O_{5\text{усв}}$  3,19; CaO 46,22;  $Al_2O_3$  1,24;  $Fe_2O_3$  1,05; MgO 1,75; F 2,00;  $CO_2$  16,00;  $P_2O_{5\text{усв}}$  :  $P_2O_{5\text{общ}}$  = 18,5%. А состав пылевидной фракции (вес.%)  $P_2O_{5\text{общ}}$  18,54;  $P_2O_{5\text{усв}}$  3,84; CaO 44,72;  $Al_2O_3$  0,95;  $Fe_2O_3$  0,80; MgO 0,80; F 2,22;  $CO_2$  14,80;  $P_2O_{5\text{усв}}$  :  $P_2O_{5\text{общ}}$  = 20,6%. Рядовой бурый уголь Ангреноского месторождения с содержанием гуминовых кислот 4,1% непригоден для получения на его основе органоминеральных удобрений.

Для этого нужен окисленный уголь, имеющий в своем составе более 45% гуминовых кислот [13]. Поэтому нами сначала был изучен процесс окисления бурого угля Ангреноского месторождения смесью азотной и серной кислот [14]. При оптимальном режиме получен окисленный уголь с содержанием 61,62% гуминовых кислот. Он и был объектом исследования при механохимической активации фосфатного сырья.

Были приготовлены смеси фосфатного сырья с окисленным углем в широком диапазоне весовых соотношений от 1 : 0,2 до 1 : 1,5. Затем эти смеси перетирались в фарфоровой ступке в течение 30 мин до размера частиц менее 0,16 мм. Продукты активации анализировались на содержание различных форм фосфора по известным методикам [15]. Азот определялся по Кьельдалю, гуминовые кислоты – по ГОСТ 9517-76. Общая органика

находилась по разности между ста и

суммой процентных содержаний фосфорита, золы и влаги. Результаты приведены в таблицах 1 и 2.

Сначала мы задались вопросом меняется ли содержание гуминовых кислот в неокисленном буром угле в зависимости от его дисперсности.

Оказалось, что частицы угля размером 0,25 мм содержат 4,28% гуминовых кислот, 0,16 мм – 5,25%, 0,063 мм – 5,56% и 0,05 мм – 6,49%. То есть диспергирование неокисленного бурого угля Ангреноского месторождения очень незначительно повышает в нем содержание гуминовых кислот.

Затем мы проверили влияет ли неокисленный бурый уголь на степень активации рядовой фосфоритовой муки при их совместном диспергировании. Результат приведен в табл. 1, опыт № 12. Оказалось, что перетирание смеси фосмуки с неокисленным бурым углем, взятых в соотношении 1:1, до размера частиц менее 0,16 мм приводит к повышению относительного содержания усвояемой по лимонной кислоте формы  $P_2O_5$  в фосфатном сырье только до 36,56%. А как указывалось выше, перетирание в таких же условиях одной фосмуки повышает содержание усвояемой формы  $P_2O_5$  с 14,15 до 32,4% [3].

То есть неокисленный бурый уголь Ангреноского месторождения не может быть использован в качестве активатора фосфатного сырья.

Другое дело окисленный бурый уголь с содержанием гуминовых кислот 61,62%. Из табл. 1 видно, что с ростом доли окисленного угля в смеси с фосмукой от 0,2 до 1,5 повышается относительное содержание усвояемой по лимонной кислоте формы  $P_2O_5$  с 26,45 до 68,62%. При весовом соотношении фосмука : окисленный уголь, равном 1:1, мы получаем эффективное фосфорное органоминеральное удобрение, содержащее 8,56  $P_2O_{5\text{общ.}}$ , 33,39% гуминовых кислот и в котором  $P_2O_{5\text{усв.}} : P_2O_{5\text{общ.}}$  равно 53,15%. Из этой же таблицы видно, что увеличение времени диспергирования с 30 до 60 мин очень мало влияет на степень активации фосмуки.

Из табл. 2 видно, что пылевидная фракция фосфоритов Центральных Кызылкумов более активна, чем фосфоритовая мука. Она претерпевает более глубокие преобразования. Так, увеличение доли окисленного угля в смеси с пылевидной фракцией с 0,2 до 1,5 приводит при истирании к повышению относительного содержания усвояемой по лимонной кислоте формы  $P_2O_5$  с 30,15 до 78,28%.



Полученные результаты явно свидетельствуют о том, что гуминовые кислоты окисленного угля реагируют при механическом воздействии с ионами кальция фосфоритов, делая последние усвояемыми для растений.

### **3.3. Описание принципиальной технологической схемы производства органоминерального удобрения технологический режим и материальный баланс производства**

Сущность предлагаемой нами технологии получения органоминерального удобрения из Ангреноского бурого угля и фосфоритов Центральных Кызылкумов заключается в следующем:

1. Механическая деструкция бурого угля в присутствии фосфорита;
2. Обработка активированной смеси угля и фосфорита азотной кислотой;
3. Разложение фосфорита азотнокислотно-фосфатноугольной пульпой;
4. Окатывание и сушка продукта в БГС с добавкой ретурра;
5. Дробление, рассев и затаривание продукта.

Предварительная механодеструкция угля в присутствии фосфатного сырья обусловлена тем, что при механическом воздействии сырья сопровождается как нарушением межмолекулярного взаимодействия, так разрывом химических связей макромолекулах органических веществ. Это создает мягкую условия окисления азотной кислотой. Во-вторых, обеспечивается интенсивное воздействие на частицы фосфата, при котором деформируется его структура, снижается кристалличность, возрастает аморфность и удельная поверхность, и как следствие всего этого, повышается растворимость. Все это значительно улучшает физико-химические и агрохимические свойства получаемых готовых органоминеральных удобрений.

Нами предложена принципиальная технологическая схема и оптимальный технологический режим процесса, а также рассчитан материальный баланс получения органоминерального удобрения.

Согласно технологической схеме смесь бурого угля с фосфоритом сначала поступает в дезинтегратор, где измельчается до крупности фракции 0,1 мм. Затем смесь (механически активированный) направляется в реактор для окисления угля. Азотная кислота из хранилища поступает в напорный бак, затем в автоматический концентратор, где разбавляется до 30% слабым раствором азотной кислоты, поступающей из абсорбера. Из концентратора кислота направляется в реактор окисления. Выделяющиеся в процессе окисления угля оксиды азота улавливаются водой в абсорберах. После окисления угля азотнокислотная угольная пульпа подается в реактор разложения, куда поступает оставшейся количество фосфорита. После разложения фосфорита пульпа направляется в БГС и на классификацию. Для очистки газовой фазы предусмотрено система очистки и регенерации.

Оптимальный технологический режим процесса получения органоминерального удобрения следующий:

- измельчение смеси угля с фосфоритом до размера частиц менее..... 0,1 мм;
- концентрация азотной кислоты.....30%;
- весовое соотношение органической части угля к моногидрату азотной кислоты и к фосфориту.....1 : 1,6 : 3,8;
- норма азотной кислоты на разложение СаО в фосмуке от стехиометрии.....40%;
- температура окисления.....40<sup>0</sup>С;
- продолжительность окисления.....60 мин;
- температура разложения фосмуки.....40<sup>0</sup>С;
- продолжительность разложения фосмуки.....60 мин;
- температура сушки продукта.....80<sup>0</sup>С.

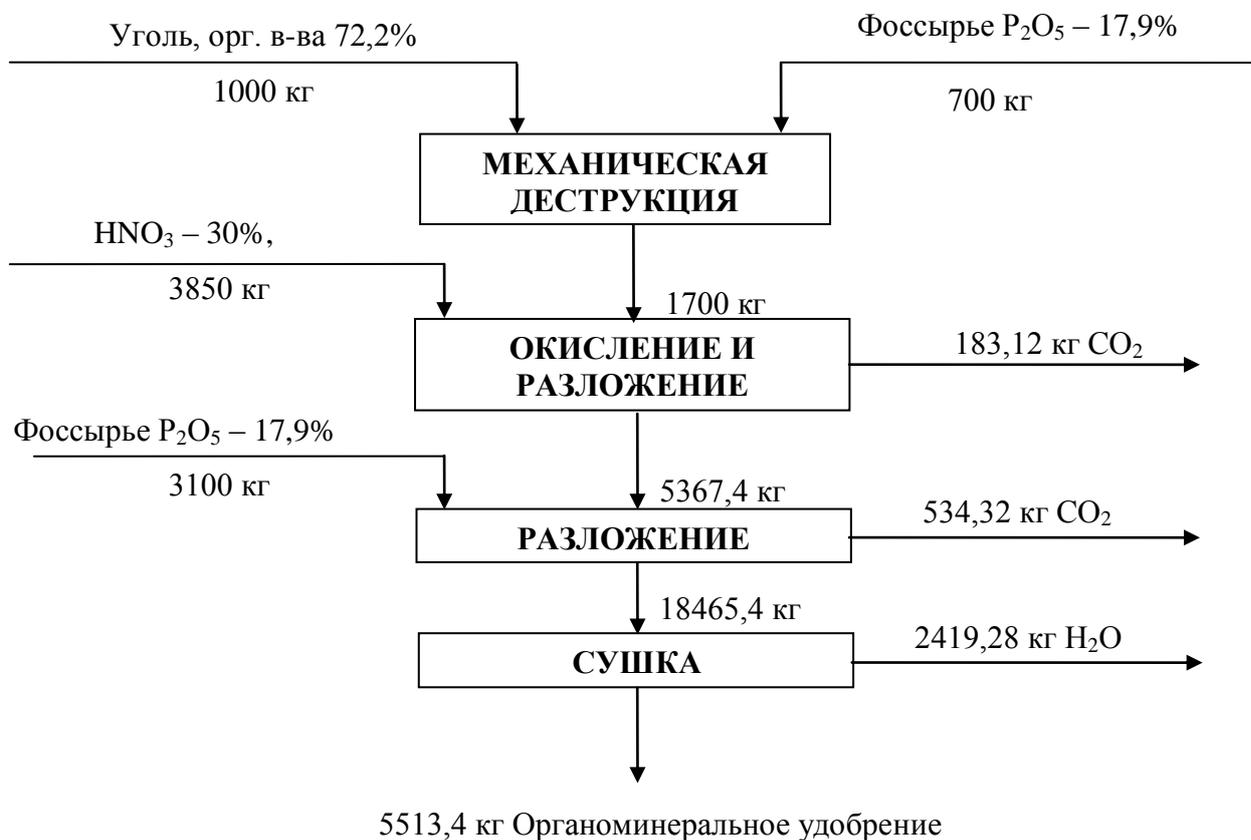


Рисунок. Материальный баланс получения гуминофосфатного удобрения из фосфоритов Центральных Кызылкумов

Состав получаемого удобрения (вес.%):  $P_2O_{5\text{общ.}}$  10,98;  $P_2O_{5\text{усв.}}$  по лимонной кислоте 7,34;  $CaO_{\text{общ.}}$  28,31;  $CaO_{\text{водн.}}$  10,61; N 5,58; органическое вещество 19,11; гуминовые кислоты 12,77. Сумма питательных компонентов в нем ( $P_2O_{5\text{усв.}}$  + N + гуминовые кислоты +  $CaO_{\text{водн.}}$ ) 36,3%.

Товарные свойства продукта, определенная по методике [2] показывает, что удобрение относится к гигроскопичным веществам (гигроскопичность менее 45%) и требует затаривание его в мешки. Но следует отметить, что удобрение даже при высоком содержании влаги (до 20%) не слеживается и сохраняет рассыпчатость. Прочность гранул не менее 2 МПа.

На рисунке приведен материальный баланс для переработки одной тонны бурого угля Ангренского месторождения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Курбанов Э., Кузиев Р. Современное состояние плодородия почв Узбекистана и некоторые пути его улучшения // Горный вестник Узбекистана. – 2001. - №1. – стр. 94-96.
2. Газета «Правда Востока» от 20 июля 2006г.
3. Газета «Правда Востока» от 7 июля 2006г.
4. Беглов Б.М. Состояние и перспективы производства и применения минеральных удобрений в Узбекистане // Химическая промышленность сегодня. - 2003. - № 2. - С. 25-31.
5. Практические рекомендации по сельскому хозяйству: земля, вода, удобрения. - Ташкент. 1996. - 108 с.
6. Глебко А.И., Улькина Ж.И., Кошелева Л.П., Василевская Н.А., Максимов О.Б. Новые методы определения функциональных групп гуминовых кислот // Новые методы исследования гуминовых кислот. - Владивосток. -1972.-С. 33-49.
7. Авгушевич И.В. Ионообменные методы определения кислотности гуминовых кислот // Химия твёрдого топлива. -1979. - №4. - С. 80 – 88.
8. Жоробекова Ш.Ж. Потенциметрическое титрование гуминовых кислот и методы расчета констант диссоциации кислых групп // Комплексная переработка природного недефицитного сырья Киргизии и проблема экологии. - Фрунзе, -1978. - С. 46 – 63.
9. Вехов В.А., Кузнецова Л.М. Кажущиеся константы диссоциации активных групп гуминовых кислот александрийского бурого угля // Химия твёрдого топлива. -1968. - №2. - С. 121 – 124.
10. Кухаренко Т.А. Методы определения содержания гуминовых кислот в твёрдых горючих ископаемых // Химия и технология топлива. - 1956. - № 5. -С. 32-43.

11. Кухаренко Т.А., Шапиро С.А. Основы технологии производства гуминовых кислот // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. - Харьков,-1957.-С. 39-45.
12. Кухаренко Т.А. О методах выделения гуминовых кислот из торфов и углей // Химия твёрдого топлива. - 1980. - № 5. - С. 84 – 87.
13. Саттаров Д.С., Валиев В.В. Динамика содержания гумуса в почвах Узбекистана // Агрохимия . – 1990. - № 9. – стр. 95-98.
14. Рахматов Б., Эшанкулов У. Ресурсы органических удобрений // Сельское хозяйство Узбекистана. – 2002. № 1. стр. 42-43.
15. Органические удобрения. Справочник / П.Д.Попов, В.И.Хохлов, А.А.Егоров и др. – М.: Агропромиздат, 1988. – 207стр.
16. Клименко А.И., Рахимов В.Р., Кяро В.А. Угольная промышленность Узбекистана: этапы становления и пути развития // Горный журнал. – 2002. – Специальный выпуск. – с. 20-27.
17. Клименко А.И., Рахимов В.Р., Екатерининский В.А. Перспективы комплексного использования ресурсов угольных месторождений Узбекистана // Горный журнал. – 2002. – Специальный выпуск. – стр. 105-109.
18. Смирнов Р.Н. Реакции окисления и некоторые вопросы структуры вещества углей // Труды Института горючих ископаемых. – 1963. – том 21.- стр. 16-68.
19. Зайдельман Ф.Р. Мелиорация почв. – М.: МГУ, 1987. – 304 стр.
20. Рыжов С.Н. Эффективность удобрений под хлопчатник на засоленных землях // Хлопководство. – 1970. – № 1. – стр. 28-30.
21. Уралов С. Влияние засоления на урожайность // Сельское хозяйство Узбекистана. – 1996. - № 4. – стр. 15.
22. Шамуратов Г. Влияние засоления почв на развитие и урожайность хлопчатника // Сельское хозяйства Узбекистана. – 1998. - № 3. – стр.6-7.

23. Ким. М. О потерях урожая на засоленных почвах // Сельское хозяйство Узбекистана. – 2001. - № 2. – стр.29.
24. Ковда В.А. Влияние засоленности почв на качество хлопкового волокна // Социалистическое сельское хозяйства Узбекистана. – 1940. - № 7-8. – стр. 92-97.
25. Еськов А.И., Новиков М.Н. Проблемы производства и использования органических удобрений // Агротехнический вестник. – 1998. - № 4. – стр. 29-32.
26. Шевцова Л.К., Володарская И.В. Влияние длительного применения удобрений на баланс и качество гумуса // Химизация сельского хозяйства. – 1991. - № 11. – стр.97-101.
27. Фокин А.Д., Черникова И.Л., Черников В.Е. Использование фосфора из растительных остатков и минеральных удобрений в некоторых звеньях севооборота на дерново-подзолистых почвах // Известия Тимирязевской сельхозакадемии. - 1980. - № 3. – стр. 69.
28. Касаточкин В.И., Ларина Н.К. Строение и свойства природных углей. М.: Недра, 1975. – 158 стр.
29. Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. – Киев: Наукова думка, 1988. – 191 стр.
30. Кузнецов Б.Н. Катализ химических превращений угля и биомассы. – Новосибирск: Наука, 1990. – 302 стр.
31. Химия и переработка угля / В.Г.Липович, Г.А.Калабин, И.В. Калечиц и др. – М.: Химия, 1988. – 336 стр.
32. Караваев Н.М. Гуминовые кислоты // Краткая химическая энциклопедия. Том 1. - М.: Советская энциклопедия, - 1961. - С. 1014 – 1015.
33. Вески Р.Э., Фомина А.С. О термине «гуминовые кислоты» // Химия твёрдого топлива. -1978. - №3. - С. 74 – 79.

34. Кухаренко Т.А. Об определении понятия и классификации гуминовых кислот // Химия твёрдого топлива. - 1979. - №5. - С. 3 -11.
35. Кухаренко Т.А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. - М.: Недра, -1972.-215 с.
36. Румянцева З.А., Гальченко А.И., Караваев Н.М. Вещества солянокислого экстракта из выветрившегося бурого угля // Химия твёрдого топлива. - 1974. -№6.-С. 37-44.
37. Кухаренко Т.А. Гуминовые кислоты ископаемых углей // Химия твёрдого топлива. -1968. - №4. - С. 13 – 25.
38. Любимова С. Л., Григорьева Е.А. Гуминовые кислоты окисленных каменных углей // Химия и классификация ископаемых углей. М.: Наука, -1966. - С. 63 – 68.
39. Кулачкова А.Ф., Сапрыкин Ф.Я., Лаврентьева М.М. Новые данные о природе и химическом составе гуминовых и фульвокислот // Химия твёрдого топлива. - 1973. - №6. - С. 10 – 19.
40. Кухаренко Т.А. Структура гуминовых кислот, их биологическая активность и последствие гуминовых удобрений // Химия твёрдого топлива. - 1976. -№2.-С. 24-31.
41. Ребачук Н.М., Степаненко Л.С., Максимов О.Б. О молекулярных весах гуминовых кислот // Химия твёрдого топлива. - 1972. -№1.-С. 10- 17.
42. Логинов Л.Ф. Потенциметрическое исследование окислительно-восстановительных свойств гуминовых кислот // Химия твёрдого топлива. -1978. -№3.- С. 86-90.
43. Габерман Б.Г., Литовко А.С. Характеристика гуминовых кислот, основанная на их электропроводности // Химия твёрдого топлива. - 1972. - №5. - С. 34 -39.
44. Жоробекова Ш.Ж. Макролигандные свойства гуминовых кислот. - Фрунзе: Илим, -1987. – 194 с.

45. Лиштван И.И., Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ю. Физико-химическая механика гуминовых веществ. - Минск: Наука и техника, -1976. - 264с.
46. Назарова Н.И., Алыбакова Н.К., Хармац В.А. Исследование процесса взаимодействия гуминовых кислот с азотсодержащими основаниями // Химия твёрдого топлива. - 1972. - №5. - С. 14 -19.
47. Григорьева З.В., Королёва Р.П., Ларина Н.К., Назарова Н.И., Недошивин Ю.Н., Касаточкин В.И. Физико-химическое исследование взаимодействия гуминовых кислот с солями металлов // Химия твёрдого топлива. - 1967. - №2. - С. 70 – 76.
48. Назарова Н.И., Алыбакова Н.К. Угли Киргизии и состав их гуминовых кислот. - Фрунзе: Илим, - 1976. - 100с.
49. Орлов Д.С. Химия почв. - М.: Изд-во МГУ, - 1985. - 376с.
50. Августевич И.В., Караваева Н.М. Об определении кислых групп в гуминовых кислотах и некоторых органических соединениях // Почвоведение. -1965. -№4.-С. 97-103.
51. Глебко А.И., Максимов О.Б. О функциональном анализе гуминовых кислот // Новые методы исследования гуминовых кислот. - Владивосток, - 1972. -С. 8-32.
52. Аршавская В.Д. Сравнительная оценка методов определения функциональных групп в гумусовых кислотах // Гумус и почвообразование. - М.: -1968.-т. 117, вып. 1.-С. 39-45.
53. Волков Г.М. О технологии производства гуминовых кислот // Тр. ин-та / Институт горючих ископаемых. -1961. Том XII. - С. 65 – 76.
54. Екатеринина Л.Н., Хренкова Т.М., Мотовилова Л.В. Химические изменения углей при измельчении // Химия твёрдого топлива. - 1977. - №4. - С. 36 -37.
55. Гирина Л.В., Дуленко В.И., Думбай И.Н. Способ повышения выхода гуматов из бурого угля Александрийского месторождения // Химические продукты из угля. - Киев: Наукова думка, -1983. - С. 49 – 56.

56. Гирина Л.В., Думбай И.Н., Дуленко В.И., Кулебакин В.Г., Помощников Э.Е., Кинк А.А., Горобец Л.Ж. Интенсификация процесса извлечения гуминовых кислот из бурого угля при диспергировании // Химия твёрдого топлива. -1985. - № 6. - С. 59 – 65.
57. Лебедев В.В., Головина Г.С, Чередкова К.И. Изменение пористости углей при вибропомоле // Химия твёрдого топлива.-1978.-№5.-С.43-44.
58. Лебедев В.В., Хренкова Т.М., Чубарова М.А., Жарова М.Н., Екатеринина Л.Н., Мотовилова Л.В., Кирда В.С. Изменение свойств углей при диспергировании // Химия твёрдого топлива. - 1977. - № 6. - С. 11 – 16.
59. Хренкова Т.М., Чубарова М.А. Механохимия углей // Химия твёрдого топлива. -1973. - №1. - С. 62 – 65.
60. Черкинская К.Т., Хренкова Т.М., Штеренберг Л.Е. Изменение физико-химических свойств углей при диспергировании // Химия твёрдого топлива. - 1974. - №2. - С. 48 – 52.
61. Хренкова Т.М., Лебедев В.В., Голденко Н.Л., Головина Г.С. Характер изменения свойств углей при размоле // Химия твёрдого топлива. - 1975. - №1. -С. 11-17.
62. Андреева Т.А., Гонцов А.А., Курбатова Э.Г., Молчанов В.И., Новгородова С.В., Шарудо И.И. Исследование механодеструкции углей в различных средах // Химия твёрдого топлива. -1976. - № 3. - С. 77 – 83.
63. Гонцов А.А., Курбатова Э.Г., Новгородова С.В. Влияние механической активации на процессы окисления органической массы угля // Химия твёрдого топлива. -1977. - № 4. - С. 90 – 91.
64. Румянцева З.А., Певзнер З.И., Гарцман Б.Б., Караваев Н.М., Котова Т.А. Карбонилсодержащие соединения в продуктах окисления углей кислородом под давлением // Химия твёрдого топлива. -1968. - № 2. - С. 81 – 85.
65. Румянцева З.А., Караваев Н.М., Певзнер З.И., Полянская В.С. О полифункциональных кислотах в продуктах окисления углей // Химия твёрдого топлива. - 1971. -№5. -С. 103 – 104.

66. Румянцева З.А., Певзнер З.И., Гарцман Б.Б., Караваев Н.М. О механизме окисления углей молекулярным кислородом в щелочной среде // Химия твёрдого топлива. -1972. - № 2. - С. 146 -149.
67. Румянцева З.А., Гарцман Б.Б., Певзнер З.И., Караваев Н.М. О химической природе водорастворимых карбонилсодержащих кислот в продуктах окисления угля // Химия твёрдого топлива. -1974. - № 6. - С. 56-60.
68. Певзнер З.И., Румянцева З.А., Гарцман Б.Б., Караваев Н.М., Мусял С.А. О бензолкарбоновых кислотах в продуктах окисления Среднеазиатских углей // Химия твёрдого топлива. -1977. - № 6. - С. 97 -100.
69. Гарцман Б.Б., Румянцева З.А., Гришин Н.Н., Заикин В.Г. Установление индивидуального состава водорастворимых кислот, полученных окислением углей, хромато-масс-спектрометрическим методом // Химия твёрдого топлива. - 1979. - №2. - С. 105 -111.
70. Румянцева З.А., Полянская В.С., Гальченко А.И. Исследование водорастворимых кислот спиртобензольного экстракта выветрившегося бурого угля // Химия твёрдого топлива. - 1979. - №2. - С. 112 – 115.
71. Гарцман Б.Б., Румянцева З.А., Заикин В.Г., Компонентный состав концентрата алифатических кислот, выделенных из водорастворимых продуктов окислителя бурого угля // Химия твёрдого топлива. - 1983. - № 6. - С. 11 – 16.
72. Румянцева З.А., Сасина В.Н., Певзнер З.И. Водорастворимые продукты окисления бурых углей и их спиртобензольных битумов // Химия твёрдого топлива. - 1984. - №2. - С. 57 – 62.
73. Румянцева З.А., Сасина В.Н., Певзнер З.И. Водорастворимые продукты окисления остаточных углей // Химия твёрдого топлива. - 1985. - №1. - С. 88 – 94.
74. Сасина В.Н., Румянцева З.А., Певзнер З.И. Водорастворимые продукты окисления бурых углей и их гуминовых кислот // Химия твёрдого топлива. - 1985. - №3. - С. 30 – 36.

75. Сасина В.Н., Гарцман Б.Б., Румянцева З.А., Будникова В.И., Ракитина Е.В. Исследование химического состава водорастворимых составляющих оксидатов бурых углей // Химия твёрдого топлива. - 1985. - № 6. - С. 46 – 51.
76. Введенская Т.Е. Окисление кислородом в щелочной среде выветрившихся каменных углей различных стадий метаморфизма // Тр. ин-та / Институт горючих ископаемых. -1963. - Том. XXI. - С. 3 -15.
77. Таджиев А.Т., Далиев М. Технология получения гуминовых удобрений из бурого угля и гидролизного лигнина и эффективность их внесения под сельскохозяйственные культуры // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Часть III. – Киев: Урожай, - 1968. – с. 258-265.
78. Higuchi Kozo, Arai Takuzo, Tsuyuguchi Michio, Asakawa Kazuo. Изучение лёгкого разложения лигнита разбавленной азотной кислотой. (I). Наилучшие условия получения нитрогуминовых кислот и аналогичных соединений // J. Fuel Soc. Japan. -1956. - т. 35. - № 351. - С. 404 – 410.
79. Лозановская И.Н., Луганская И.А., Гниненко С.В. Влияние углегуминовых удобрений на свойства и продуктивность орошаемых черноземов // Почвоведение. – 1993. - № 4. – с. 117-121.
80. Семенов Л., Давыдов В. Производство и использование гуминовых удобрений из угля // Плановое хозяйство. – 1964. - № 1. – с. 65-69.
81. Бурангулова М.Н., Галимов Г.Ф., Шевченко Н.М., Басков Г.М., Бакулин Л.В., Кудь А.И., Трофимов В.Т. Промышленная технология производства углетуков и ростовых веществ из бурых углей Башкирии // Удобрения и стимуляторы роста из бурых углей и их эффективность: Тез.докл. на межвузовской науч. конф. 12-15 апреля 1965. – Уфа, 1965. с. 103-106.
82. Набиев М.Н., Забрамный Д.Т., Таджиев А.Т., Базилев В.И. Технологическая схема производства аммонизированных углегуминовых удобрений и гумофоса // Полимерные и гуминовые препараты в народном хозяйстве. – Ташкент: Наука, 1964. – с. 7-10.

83. Тухсанов Э. Органоминеральное удобрение на основе аммонизации выветрелых углей и суперфосфата (гумофос): Автореф. дис.... канд.хим.наук. – Ташкент, 1967. – 22 с.
84. Христева Л.А., Ярчук И.И., Котлюба В.Г. Агрономические основы технологии гуминовых удобрений // Науч. зап. ин-та / Херсонский сельскохозяйственный ин-т. 1957. Вып. 6. с. 83-102.
85. Христева Л.А., Ярчук И.И., Кузько М.А. Физиологические принципы технологии гуминовых удобрений // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – Харьков, Изд-во Харьковского Гос. ун-та, 1957. с. 163-184.
86. Христева Л.А., Гетманец А.Я. Основы технологии производства и применения концентрированных гуминовых органоминеральных удобрений // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Часть III. – Киев: Урожай, 1968. с.245-257.
87. Реутов В.А., Вигдергауз Л.М. Основы технологии производства гуминовых удобрений из бурых углей и их сырьевая база на Украине // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Часть III. – Киев: Урожай, 1968. с.176-188
88. Курбатов М.С., Назарова Н.И., Ясынов Р. Влияние гуминовых удобрений на урожайность сельскохозяйственных культур в Киргизии // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Часть III. – Киев: Урожай, 1968. с.372-374
89. Имакова С.Т., Муханова В.Л., Султанов А.С. Результаты изучения действия гуминовых удобрений из угля на хлопчатник и кукурузу // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Часть III. – Киев: Урожай, 1968. с.363-367.
90. Таджиев А.Т., Далиев М. Технология получения гуминовых удобрений из бурого угля и гидролизного лигнина и эффективность их внесения под

- сельскохозяйственные культуры // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Часть III. – Киев: Урожай, 1968. с.258-265.
91. Аболина Г.И., Ташходжаев А.Т. Влияние гуминовых удобрений, получаемых из угля, на активность физиологических процессов в растениях и урожай картофеля в условиях Узбекистана // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Часть III. – Киев: Урожай, 1968. с.356-362.
92. Аболина Г.И., Ташходжаев А.Т. Влияние гуминовых удобрений, гумофоса и гумата аммония, получаемых из угля, на урожай картофеля и его качество в условиях Узбекистана // Удобрения и стимуляторы роста из бурых углей и их эффективность: Тез.докл. на межвузовской науч.конф. 12-15 апреля 1965. – Уфа, 1965. с. 46-47.
93. Имакова С.Т., Муханова В.Л. Действие гуминовых удобрений на хлопчатник и кукурузу // Удобрения и стимуляторы роста из бурых углей и их эффективность: Тез.докл. на межвузовской науч.конф. 12-15 апреля 1965. – Уфа, 1965. с. 45.
94. Копченова Е.В. Минералогический анализ шлихов.– М.: Госгеолтехиздат, 1951, 208 стр.
95. Ильюшенко Р.Г., Спицын А.К. Получение циклических продуктов окисления из донецких углей разных марок // Исследование, использование и стандартизация углей. – М.: Недра, 1965, с. 71-77.
96. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ / Под ред. проф. М.Е.Позина. Л.: Химия, 1980, 368 стр.
97. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975, 224 с.
98. Нидерль Дж., Нидерль В. Микрометоды количественного органического анализа. – М.: Госхимиздат, 1949, с. 73-95.

99. Сысков К.И., Кухаренко Т.А. Определение конституционных групп в углях и их составных частях сорбционным методом // Заводская лаборатория. – 1947. – т. 13, № 1.- с. 25-28.
100. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М.М.Винник, Л.Н.Ербанова, П.М.Зайцев и др. - М.: Химия, 1975. 218 стр.
101. Скляр М.Г., Тютюнников Ю.Б. Лабораторная практика по химии твердых горючих ископаемых. - Харьков: изд-во Гос. ун-та, 1962, 195 стр.
102. Осичкина Р.Г. О калийной и галургической промышленности Узбекистана // Узбекский химический журнал. - 2001. - № 1. - С. 61-64.
103. Осичкина Р.Г. Сырьевая база калийной и галургической промышленности Узбекистана // Узбекский химический журнал. - 2001. - № 2. - С. 55-60.
104. Справочная книга по химизации сельского хозяйства – М.: Колос, 1980. – 560 стр.
105. Дубов В. Калийные удобрения: от импорта – к экспорту // Газета «Правда Востока» от 20 июля 2005г.
106. Практикум по почвоведению / Под ред. И.С.Кауричева. – М.: Агропромиздат, 1986. – 147 стр.
107. Жуков А.И. Воспроизводство гумуса в интенсивном земледелии // Агрохимия . – 1991. - № 3. – стр. 121-133.
108. Державин Л.М., Седова Е.В. К вопросу о воспроизводстве гумуса // Агрохимия. – 1988. - № 9. – стр. 117-127.
- 109.** Ибрагимов Ш., Мирзажанов К., Мирзажанов Б. Гумус и физический состав почвы // Сельское хозяйство Узбекистана. - 1993. - № 1.– стр. 6-8.