

## ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТСОДЕРЖАЩЕГО НИТРОФОСА НА ОСНОВЕ ТЕРМОКОНЦЕНТРАТА И ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ

*Уктамов Дилмурод Аминжанович*

PhD, Наманганский инженерно-технологический институт,  
Республика Узбекистан, г. Наманган  
E-mail: [dilmurod.uktamov@mail.ru](mailto:dilmurod.uktamov@mail.ru)

*Джураева Дилдора Умаржоновна*

магистр, Наманганский инженерно-строительный институт,  
Республика Узбекистан, г. Наманган  
E-mail: [nammqi@mail.ru](mailto:nammqi@mail.ru)

## PRODUCTION OF MICROELEMENTS CONTAINING NITROPHOS BASED ON THERMAL CONCENTRATE AND SECONDARY RAW MATERIALS OF HYDROMETALLURGY

**Dilmurod Uktamov**

PhD., Namangan engineering and technological institute,  
Republic of Uzbekistan, Namangany

**Dildora Djurayeva**

Master, Namangan engineering and construction institute,  
Republic of Uzbekistan, Namangany

DOI: 10.32743/UniTech.2020.81.12-4.82-85

### АННОТАЦИЯ

В данной статье приводятся результаты лабораторных исследований по получению микроэлементсодержащих фосфорных удобрений на основе взаимодействия мытого обожженного фосфоконцентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов азотной кислоты и микроэлементсодержащего вторичного сырья Алмалыкского горного гидрометаллургического комбината. Изучены химический состав и свойства микроэлементсодержащего сырья. Процесс разложения мытого обожженного фосфоконцентрата проводился азотной кислотой концентрации 57 % при стехиометрической норме от 30 до 80 % на образование монокальцийфосфата.

### ABSTRACT

This article presents the results of laboratory studies on the production of microelement-containing phosphorus fertilizers based on the interaction of washed calcined phosphoconcentrate of phosphorites of the Central Kyzyl Kum nitric acid and a microelement containing secondary raw materials of the Almalyk Mining Hydrometallurgical Combine. The chemical composition and properties of microelement-containing raw materials have been studied. The process of decomposition of the washed calcined phosphoconcentrate was carried out with nitric acid with a concentration of 57% at a stoichiometric norm of 30 to 80% for the formation of monocalcium phosphate.

**Ключевые слова:** термоконцентрат, азотная кислота, разложение, микроэлементсодержащее вторичное сырье гидрометаллургии.

**Keywords:** thermoconcentrate, nitric acid, decomposition, microelement-containing secondary raw materials of hydrometallurgy.

**Введение.** Многолетними исследованиями НПО «Хлопок» и практикой сельскохозяйственного производства установлено, что применение удобрений, содержащих микроэлементы: бор, медь, цинк, кобальт, марганец, молибден и др. – не только повышает урожай, но и улучшает качество сельскохозяйственной продукции, увеличивает содержание сахара, крахмала, жиров, витаминов, а также устойчивость растений к неблагоприятным условиям, поражению болезнями, вредителями и т.д. Растения значительно эффективнее

усваивают азотные, фосфорные и калийные удобрения при достаточном содержании в почве микроэлементов.

Оптимизация питания растений, повышение эффективности внесения удобрений в огромной степени связаны с обеспечением оптимального соотношения в почве макро- и микроэлементов. Причем это важно не только для роста урожая, но и для повышения качества продукции растениеводства и животноводства. Сле-

дует учитывать также и то, что новые высокоэффективные сорта имеют интенсивный обмен веществ, который требует достаточной обеспеченности всеми элементами питания, включая микроэлементы. При возделывании сельскохозяйственных культур по интенсивным технологиям их потребность в микроэлементах повышается, а при этом изменяются коэффициенты использования растениями макроудобрений.

Высококонцентрированные макроудобрения почти не содержат примесей микроэлементов. Не поступают микроэлементы и с орошаемыми водами, так как они практически полностью накапливаются в многочисленных водохранилищах. Кроме того, внесение повышенных доз азота, фосфора и калия сдвигает ионное равновесие почвенного раствора часто в сторону, неблагоприятную для поглощения растениями имеющихся в незначительном количестве микроэлементов. Все это обуславливает потребность в микроудобрениях. Физиологические особенности влияния микроэлементов на растения показывают, что они не могут заменить основные питательные элементы минеральных удобрений, а лишь дополняют их действие. Вместе с тем практика сельскохозяйственного производства свидетельствует о том, что ни один из микроэлементов не может быть заменен другим. В настоящее время в мире доля почв с недостаточным содержанием микроэлементов составляет более 2,5 млрд га, или около 60 % всей сельскохозяйственной площади. Во многих странах в последние 20–25 лет расширяется промышленное производство макроудобрений, в состав которых включены микроэлементы в легкоусвояемых формах.

В связи с расширением масштабов применения жидких и твердых микроудобрений расширился и ассортимент выпускаемых удобрений. Так, в ФРГ производят сложные удобрения с микроэлементами, содержащими Mo, Mn, B, Cu, и Co. В Австралии выпускают удобрения с медью, цинком, кобальтом, железом, молибденом, бором и магнием. В Швеции применяют бор, марганец для внесения в почву и опрыскивания растений овощных культур. В Индии, где вносят марганец, молибден и медь под хлопчатник и пшеницу, урожай пшеницы увеличивается на 30,3 %. В Чехии и Словакии производят сложные удобрения с различным соотношением микроэлементов, используют либо растворимые неорганические соли, либо кремниевые фритты, хелаты, разные отходы промышленности. Отличительной чертой производства микроэлементов за рубежом является включение в состав сложных удобрений нескольких элементов в небольших количествах, выпуск различных композиций медленнодействующих форм, а также хелатов. Следует отметить, что во всех странах перспективной тенденцией в использовании микроэлементов является расширение сферы их применения в составе комплексных и односторонних удобрений. Наличие широкого ассортимента водорастворимых и медленнодействующих форм микроудобрений позволяет наиболее эффективно использовать для основного внесения в почву некорневой подкормки различных культур и предпосевной обработки семян [7].

Сбалансированное питание растений макро- и микроэлементами контролирует многочисленные процессы обмена веществ и играет ключевую роль в формировании урожая и его химического состава. Все биогенные элементы выполняют в растении жизненно важные функции. Их содержание обуславливает продуктивность сельскохозяйственных культур, дефицит элементов питания непременно отразится на урожайности и качестве продукции. Растениям практически безразлично, что является источником элементов питания – твердая фаза почвы или вносимые удобрения. Важно, чтобы они находились в почве в достаточном количестве и оптимальном соотношении. При любом уровне химизации земледелия необходим контроль за состоянием баланса питательных элементов в системе «почва – растение» [8].

Реализация технологии позволила произвести и применить за период 1992–2002 гг. около 50 тыс. т крайне необходимых сельскому хозяйству микроэлементсодержащих удобрений, что дало возможность за тот же период времени утилизировать около 22 тыс. т коры, 42 тыс. т лигнинсодержащих отходов целлюлозно-бумажного производства, 34 тыс. т куриного помета и около 0,05 тыс. т биогенных металлов – микроэлементов (меди, цинка, марганца, железа и др.), отходов гальванических и химических производств предприятий Нижегородской области и тем самым в значительной мере решить проблему предотвращения загрязнения атмосферы, почв и водоемов (в частности реки Волги) этими отходами [1].

На основании обобщения результатов полевых опытов с удобрениями в республике разработаны оптимальные параметры основных агрохимических свойств почв. Для пахотных дерново-подзолистых почв оптимальное содержание гумуса составляет от 1,8–2,2 % (песчаные) до 2,5–3,0 % (суглинистые), подвижного фосфора – соответственно от 160–200 до 260–300, калия – от 140–200 до 220–250, серы – от 10–15 до 12–20 мг/кг. Оптимальные параметры показателя кислотности почв (рН в КС1) изменяются в интервале от 5,6–5,8 (песчаные почвы) до 6,4–6,7 (суглинистые). Оптимальный диапазон содержания микроэлементов составляет: бора – 0,4–0,7, меди – 1,5–3,0, цинка – 2,0–5,0, молибдена – 0,1–0,2 мг/кг почвы [6].

Известно, какое большое влияние имеют микроэлементы в ускорении развития растений, в процессах оплодотворения и плодообразования, синтеза и передвижения углеводов, белком и жировом обмене веществ, повышении засухо- и жароустойчивости, устойчивости к вредителям и заболеваниям.

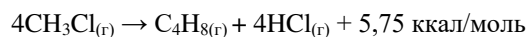
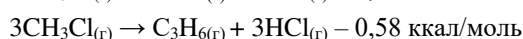
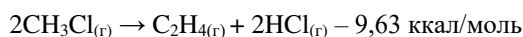
Многие из них регулируют содержание в растениях нитратов, препятствуют образованию нитрозаминов, канцерогенных веществ. Систематическое применение минеральных удобрений, внедрение в производство высокоурожайных интенсивных сортов сельскохозяйственных культур, увеличивая вынос основных элементов питания, постепенно снижают запасы микроэлементов в почве, что, в свою очередь, может служить барьером, препятствующим получению высокого результата от применения основных минеральных удобрений. То есть рациональное применение микроэлементов, как и макроудобрений,

**Введение.** В настоящее время основным источником низших олефинов является нефтяное сырье. Однако ограниченные запасы нефти ограничивают возможность увеличения объемов производства этилена, спрос на рынке имеет тенденцию к постоянному высокому росту. В связи с этим расширение сырьевой базы для производства этилена является актуальной проблемой, решение которой заключается в использовании природного газа в качестве сырья для получения этилена. Альтернативными методами получения легких олефинов являются получение этилена из метилена, диметилового эфира и метилхлорида. Все перечисленные соединения могут быть получены путем химической переработки метана. Недостатком методов получения олефинов из природного газа с помощью метанола и/или диметилового эфира является необходимость превращения природного газа в синтез-газ с использованием водяных паров, кислорода или углекислого газа; последующее превращение синтез-газа в метанол и/или диметиловый эфир и, наконец, третья стадия-превращение метанола и/или диметилового эфира в легкие олефины. Производство метилхлорида путем оксихлорирования метана и пиролиза метилхлорида [19] удобно.

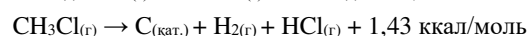
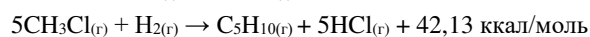
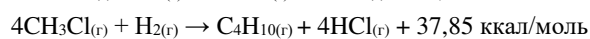
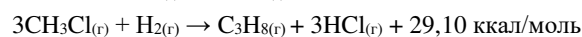
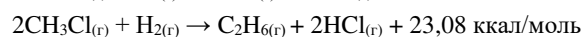
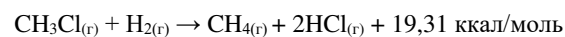
Использование метилхлорида в качестве сырья позволяет сократить процесс получения олефинов из метана до двум стадиям:

- прямое или окислительное хлорирование метана для получения хлорида метила;
- прямой перенос метилхлорида на олефины в присутствии цеолитов.

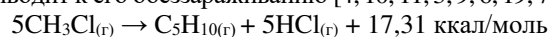
Этилен и пропилен с высокой селективностью получают пиролизом метилхлорида на силикалюминофосфатном катализаторе САПО-34 [8]. Однако существует недостаток, связанный с тем, что не менее половины хлора, расходуемого на производство хлористого метана прямым хлорированием метана, превращается в хлористый водород. На том же катализаторе [1] и при той же температуре было достигнуто получение этилена и пропилена с селективностью ~ 85%. В это время конверсия метил хлорида составляла ~ 75%. Катализатором процесса переработки метана является смесь хлоридов меди, калия и лантана с молярным отношением 1: 1: 0,3, которую вводят в пористый носитель площадью поверхности 1-60 м<sup>2</sup> в количестве 3-30 масс %. Ранее мы получали этилен и пропилен на катализаторе с содержанием 1,0%Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+1,0%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+1,0%MgO/ЮКЦ в условиях V=1000 ч<sup>-1</sup>, T=420 °C с конверсией метилхлорида 63,84%, селективностью образования алканов ΣC<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> 89,45 моль % [17; 14]. В результате исследований было установлено, что в результате каталитического пиролиза метилхлорида, кроме этилена и пропилена, образуются также бутан и бутены, пентан и пентены. Реакции образования этих продуктов можно представить следующим образом:



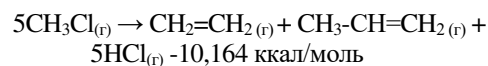
Метилхлорид является побочным продуктом изменений и считается низшими алканами и углеродными консервирующими соединениями, которые находятся в катализаторе:



Наряду с образованием алканов и углеродсодержащих слоев наблюдается синтез высших олефинов, которые, в свою очередь, могут подвергаться олигомеризации с последующим связыванием с макромолекулой. Эти соединения являются создателями углеродсодержащих слоев, накопление которых в катализаторе, в свою очередь, приводит к его обеззараживанию [4; 10; 11; 3; 9; 6; 19; 7].



В процессе пиролиза хлористого метила происходят последовательные и параллельные реакции. Следует отметить, что основными продуктами являются этилен и пропилен, а также для упрощения методики проведения кинетических исследований желательнее представить процесс пиролиза хлористого метила в катализаторе 1,0%Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+1,0%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+1,0%MgO/ЮКЦ через следующее уравнение брутто:



Пиролиз хлористого метила до низших олефинов включает гетерогенно-гомогенный процесс. Особенность таких процессов в том, что кинетические законы контролируются как диффузией, так и адсорбцией, а в промежуточных случаях законами химической кинетики - их набором. Определение лимитирующей фазы процесса позволяет визуализировать общий вид кинетических уравнений, описывающих реакцию пиролиза хлористого метила до низших олефинов. Известно, что если лимитирующая фаза оказывает большое влияние на скорость превращения хлористого метила в углеводороды во внешней или внутренней области диффузии, скорость диффузии на единицу массы катализатора зависит от размера внешней поверхности, которая определяет диффузию в порах. В этом случае скорость диффузии не играет роли в ограничении скорости химической реакции по всей поверхности катализатора.

**Экспериментальная часть.** При определении переходной зоны процесса пиролиза хлористого метила важно изменить линейную скорость газового потока (хлористого метила), а также провести серию экспериментов с катализатором разного размера. В зависимости от переменных параметров конверсии

хлористого метила анализ результатов изменения позволил различить кинетическое и диффузионное поля. Эксперименты по каталитическому пиролизу хлористого метила проводили в проточном реакторе (размер фракций катализатора 2-4 мм) при 400-450 °С, объемная скорость хлористого метила 1000-2400 ч<sup>-1</sup> при нормальном атмосферном давлении. Основными продуктами реакции являются олефины C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, и небольшие количества алканов C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> также образуются в качестве побочных продуктов. Состав реакционной системы осуществляли в капиллярной колонке, заполненной «Полидиметилсилилпропином», на хроматографе «Кристалл-5000.1» с пламенно-ионизационным детектором [15; 13; 18]. Выделившийся хлористый водород количественно определяли алкалометрическим титрованием [12; 2; 5].

Для каталитического пиролиза хлористого метила синтезированы модифицированные катализаторы следующего состава: ЮКЦ; 1% Na<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>7</sub> /ЮКЦ; 1%

Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 1,0% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ЮКЦ; 1,0% Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 1,0%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 1,0%MgO/ЮКЦ. Лимонная кислота была использована в качестве матрицы при синтезе этих каталитических систем. Исследование кинетики процесса пиролиза хлористого метила проводили на микросферическом катализаторе размером 60-120 нм 1,0%Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+1,0%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+1,0%MgO/ЮКЦ, при этом скорость внутренней диффузии не влияет на скорость изменения хлористого метила. Размер относительно небольшой.

#### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Была проведена серия экспериментов по изучению влияния линейной скорости на параметры процесса в присутствии 1,0%Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+1,0%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+1,0%MgO/ЮКЦ. Опыты проводились при температуре 440 °С и линейной скорости 1-7 см/с при объемной скорости исходного сырья 1000 ч<sup>-1</sup>. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1.

**Влияние линейной скорости на конверсию CH<sub>3</sub>Cl составляет 1,0%Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+1,0%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+1,0%MgO/ЮКЦ. Температура 440 °С, V= 1000 час<sup>-1</sup>. Продолжительность эксперимента 180 часов**

Конверсия CH <sub>3</sub> Cl, %	Линейная скорость, см/с				
	1	1,5	3	5	7
	61,35	65,69	63,01	64,6	62,72

Согласно данным таблицы 1, конверсия хлористого метила остается практически постоянной при различных линейных скоростях потока газообразного хлористого метила. Непрерывность превращения хлористого метила указывает на отсутствие торможения внешней диффузии. По результатам экспериментов можно предположить, что лимитирующей стадией является химическая реакция на всей поверхности катализатора - реакция протекает в кинетическом поле. Определение зоны перехода реакции позволяет решить вторую задачу. Определение общего вида кинетического уравнения состоит из нескольких шагов:

- Определение порядка реакции;
- Определение энергии активации и предкомпонентного умножения;
- Расчет доверительных интервалов.

Следует отметить, что цепные реакции разложения углеводородов часто представлены кинетическим уравнением реакции первого порядка. Следовательно, скорость реакции пиролиза хлористого метила можно выразить с помощью следующего кинетического уравнения:

$$W = k \cdot P_{\text{CH}_3\text{Cl}}^1$$

В этом:

$W$  – скорость реакции пиролиза метилхлорида,

$$\left[ \frac{\text{моль}}{\Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{с} \cdot \text{атм}} \right];$$

$k$  – константа скорости реакции пиролиза метилхлорида,

$P_{\text{CH}_3\text{Cl}}^1$  – парциальное давление метилхлорида в реакционной системе, [атм];

1 – порядок реакции на реагент.

Если логарифмировать это выражение

$$\lg W = \lg k + \lg P_{\text{CH}_3\text{Cl}}^1$$

выражение формируется.

Кинетические исследования каталитического пиролиза метилхлорида проводились при температурах 400 °С, 420 °С, 440 °С и 460 °С и постоянной объемной скорости метилхлорида 1000 ч<sup>-1</sup>. Выбранные условия позволили достичь малых степеней вариации исходного реагента (конверсия хлористого метила), что является важным условием изучения кинетики реакции при градиентах с использованием идеального силосного реактора. Каждый эксперимент проводят при выбранной температуре и при постоянной объемной скорости метилхлорида 1000 ч<sup>-1</sup> при четырех различных парциальных давлениях метилхлорида (0,25 атм., 0,5 атм., 0,75 атм. и 1 атм.). Парциальное давление метилхлорида изменяли за счет его разбавления азотом CH<sub>3</sub>Cl:N<sub>2</sub>=1:3 (0,25 атм.), 1:1 (0,5 атм.), 3:1 (0,75 атм.) и чистым хлористым метилом без азота (1 атм.).

Естественно, что в ходе эксперимента конверсия метилхлорида изменяется. Необходимо определить величину скорости химической реакции в момент, когда начальный крутящий момент катализатора минимален для дезактивации. Для этого был использован метод цифровой дифференциации. Основываясь на методе, попытка кинетической кривой заключается в подтверждении того, что наклон линии является скоростью реакции касательного угла. По экспериментальным данным были построены кривые зависимости изменения концентрации HCl от продолжительности эксперимента. С помощью этого метода были определены начальные значения скорости реакции в исследуемом диапазоне температур и парциальных давлений. Результаты экспертного исследования представлены в таблице 2 ниже.