

В монографии изложены расчеты термодинамических характеристик фосфорных солей микроэлементов, термодинамические параметры возможных реакций солей микроэлементов с фосфорной кислотой и дигидрофосфатом кальция, формы соединений микроэлементов в условиях получения одинарных и сложных азотно - фосфорных удобрений, физико-химические исследования выделенных соединений микроэлементов, технологические аспекты процессов извлечения микроэлементов из отработанных промышленных катализаторов, отвальных и промпродуктов цветной металлургии, получения одинарных и сложных удобрений с микроэлементами. Книга предназначена для ученых и специалистов, работающих в области химии и технологии минеральных удобрений, агрохимии, почвоведения, а также для магистрантов по выше указанным специальностям.

Монография.



Тураев Зокиржон, кандидат технических наук, доцент.
Шамшидинов Израилжан, доктор технических наук, профессор.
Усманов Ильхам, доктор технических наук, старший научный сотрудник.



FOR AUTHOR USE

Тураев, Шамшидинов, Усманов

Зокиржон Тураев
Исраилжон Шамшидинов
Ильхам Усманов

Технология одинарных фосфорных и сложных удобрений с микроэлементами

одинарные фосфорные и сложные удобрения с микроэлементами на основе фосфоритов центральных кызылкумов



**Зокиржон Тураев
Исраилжон Шамшидинов
Ильхам Усманов**

**Технология одинарных фосфорных и сложных удобрений с
микроэлементами**

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

**Зокиржон Тураев
Исраилжон Шамшидинов
Ильхам Усманов**

Технология одинарных фосфорных и сложных удобрений с микроэлементами

**одинарные фосфорные и сложные удобрения с
микроэлементами на основе фосфоритов центральных
кызылкумов**

FOR AUTHOR USE ONLY

LAP LAMBERT Academic Publishing RU

Imprint

Any brand names and product names mentioned in this book are subject to trademark, brand or patent protection and are trademarks or registered trademarks of their respective holders. The use of brand names, product names, common names, trade names, product descriptions etc. even without a particular marking in this work is in no way to be construed to mean that such names may be regarded as unrestricted in respect of trademark and brand protection legislation and could thus be used by anyone.

Cover image: www.ingimage.com

Publisher:

LAP LAMBERT Academic Publishing

is a trademark of

International Book Market Service Ltd., member of OmniScriptum Publishing Group

17 Meldrum Street, Beau Bassin 71504, Mauritius

Printed at: see last page

ISBN: 978-620-2-92262-3

Copyright © Зокиржон Тураев, Исраилжон Шамшидинов, Ильхам Усманов

Copyright © 2020 International Book Market Service Ltd., member of OmniScriptum Publishing Group

FOR AUTHOR USE ONLY

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

НАМАНГАНСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ

З.Тураев, И.И.Усманов, И.Т.Шамшидинов

**ТЕХНОЛОГИЯ ОДИНАРНЫХ ФОСФОРНЫХ И СЛОЖНЫХ
УДОБРЕНИЙ С МИКРОЭЛЕМЕНТАМИ**

Под редакцией И.И.Усманова

УДК 661.152.5

Тураев З., Усманов И.И., Шамшидинов И.Т. Технология одинарных фосфорных и сложных удобрений с микроэлементами. – Наманган, 2020 г. – 160 с.

В монографии изложены расчеты термодинамических характеристик фосфорных солей микроэлементов, термодинамические параметры возможных реакций солей микроэлементов с фосфорной кислотой и дигидрофосфатом кальция, формы соединений микроэлементов в условиях получения одинарных и сложных азотно-фосфорных удобрений, физико-химические исследования выделенных соединений микроэлементов, технологические аспекты процессов извлечения микроэлементов из отработанных промышленных катализаторов, отвальных и промпродуктов цветной металлургии, получения одинарных и сложных удобрений с микроэлементами.

Книга предназначена для ученых и специалистов, работающих в области химии и технологии минеральных удобрений, агрохимии, почвоведения, а также для магистрантов по выше указанным специальностям.

Ил.58, табл. 46, библиограф. 176

Ответственный редактор,
доктор технических наук, старший
научный сотрудник

Усманов И. И.

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор,
академик АН РУз, заслуженный
изобретатель и рационализатор РУз.

Намазов Ш. С.

Доктор химических наук, доцент

Эргашев О. К.

Разрешено в печать решением Ученого совета Наманганского инженерно-строительного института. Протокол № 1 от 29 августа 2020 года

ISBN 978-620-2-92262-3

Издательство Lambert Academic Publishing, 2020 г.

FOR AUTHOR USE ONLY

© Наманганский инженерно-строительный институт МВ и ССО РУз

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ		6
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ С МИКРОЭЛЕМЕНТАМИ		8
§ 1.1.	Микроэлементы в почвах и их значение в жизнедеятельности растений	8
§ 1.2.	Производство фосфорных и сложных удобрений с микроэлементами	21
ГЛАВА II. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ, ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ		28
§ 2.1.	Извлечение меди из пыли с электрофильтров печи кислородной факельной плавки серной, термической и экстракционной фосфорной кислотами	28
§ 2.2.	Извлечение цинка из цинкового возгона промывной серной, термической и экстракционной фосфорной кислотами	35
§ 2.3.	Извлечение меди и цинка из катализаторов ГИАП-10, НТК-4 и цинкацетатного катализаторов экстракционной фосфорной кислотой и нитратно-фосфатным раствором	40
ГЛАВА III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУЛЬФАТОВ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ С КОМПОНЕНТАМИ ФОСФОРНЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ		45
§ 3.1.	Термодинамика фосфатов меди, цинка, кобальта, никеля и марганца	45
§ 3.2.	Влияние pH на состав соединений, образующихся при нейтрализации фосфорнокислых растворов, содержащих микроэлементы	59
§ 3.3.	Влияние pH на состав соединений, образующихся при аммонизации нитратно-фосфатных растворов, содержащих микроэлементы	63
§ 3.4.	Взаимодействие солей меди и цинка с основными компонентами нитроаммофосной пульпы	67
§ 3.5.	Исследование взаимодействия в системе нитрат аммония – ацетат цинка – вода	76
§ 3.6.	Физико-химические исследования фосфатов микроэлементов кристаллизующихся в аммофосной и нитроаммофосной пульпах	81
§ 3.7.	Технология производства аммофоса и нитроаммофоса с микроэлементами	97
ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕДЕНИЯ		

МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В УСЛОВИЯХ ПОЛУЧЕНИЯ ОДИНАРНЫХ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ		108
§ 4.1.	Исследования растворимости сульфатов меди, цинка и кобальта в ортофосфорной кислоте при 30° и 80°С	108
§4.2.	Исследование взаимодействия сульфатов меди, цинка и кобальта с монокальцийфосфатом при 30 и 80°С	121
§4.3	Влияние сульфатных солей микроэлементов на степень разложения фосфоритов Центральных Кызылкумов фосфорной кислотой	125
§4.4	Влияние степени аммонизации на формы соединений микроэлементов и фосфора в двойном суперфосфате	130
§4.5.	Влияние температуры сушки на состав двойного суперфосфата, содержащего микроэлементы	133
§4.6.	Физико-химические и механические свойства двойного суперфосфата с микроэлементами	137
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ		141
ПРИЛОЖЕНИЯ		

ВВЕДЕНИЕ

Производство минеральных удобрений в Республике Узбекистан развивается быстрыми темпами. Имеется мощная база по производству азотных, фосфорных и калийных удобрений. Объемы производства азотных удобрений – аммиачной селитры, карбамида, сульфата аммония, калийных удобрений – хлористого калия, сульфата калия превышают годовые потребности, тогда как по фосфорным удобрениям обеспеченность сельского хозяйства не превышает 25-30%. Кроме того, коэффициент использования растениями питательных веществ из фосфорных удобрений в год внесения не превышает 20-25% фосфора и за 2-3 последующих года не более 40%. Одним из основных направлений повышения эффективности минеральных удобрений является введения в их состав микроэлементов – меди, цинка, кобальта, марганца, бора, молибдена и др.

Проблема производства и применения удобрений, содержащих микроэлементы, приобретает все большую активность. Это объясняется многими факторами и в первую очередь внедрением в сельскохозяйственную практику интенсивных технологий, способствующих повышению качества и урожайности сельхозпродукции.

В результате многолетних исследований установлены нормы внесения микроэлементов, их содержание в составе удобрений или тукосмесей в зависимости от их содержания в почве. Однако производство одиарных и сложных азотно-фосфорных удобрений с микроэлементами в Республике отсутствует.

Основными факторами сдерживающими производства микроэлемент-содержащих удобрений являются отсутствие дешевых и доступных микроэлементов в необходимом количестве и качестве, сведений о их поведении в условиях производства и формах нахождения в составе одиарных и сложных удобрений, эффективных технологий их получения.

Сведений опубликованных в области теории и практики получения минеральных удобрений с микроэлементами недостаточно и они слишком

разнообразны. В предлагаемой читателям книге сделана попытка систематизировать эти материалы и обобщить полученные практические результаты, полученные авторами и сотрудниками лаборатории микроудобрений ИОНХ АН РУз.

FOR AUTHOR USE ONLY

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ С МИКРОЭЛЕМЕНТАМИ

1.1. МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ПОЧВАХ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ В ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ РАСТЕНИЙ

Основными факторами, определяющими развитие растений, являются солнечный свет, тепло, воздух, вода и питательные вещества, которые для своего развития получают через корни и листья.

Для нормального роста и развития растений необходимы различные элементы питания. По современным данным, таких элементов порядка 70, без которых растения не могут полностью завершить цикл развития и которые не могут быть заменены другими [1, 2].

Кроме азота, фосфора, калия, кальция, магния, серы, содержание которых в растениях достигает нескольких процентов, называемых макроэлементами, наряду с макроэлементами для жизнедеятельности растений необходимы микроэлементы, содержание которых составляет в растениях менее тысячных процента. К таким веществам относятся медь, цинк, кобальт, никель, марганец, молибден, железо, бор и др. элементы. Минеральные удобрения, содержащие микроэлементы называются микроудобрениями.

Микроудобрения – удобрения, содержащие микроэлементы, вещества, потребляемые растениями в небольших количествах. Подразделяются на борные, медные, марганцевые, цинковые, кобальтовые и другие, а также полимикроудобрения, в составе которых содержится два и более микроэлементов. В качестве микроэлементов применяют соли микроэлементов, отходы промышленности (шлаки, шламы), фритты (сплавы солей со стеклом).

Наиболее эффективными формами микроэлементов являются хелаты металлов (Zn, Cu, B, Mo, Fe, Co) и другие соединения в составе органических молекул (борэтаноламин и др.)

Медные удобрения – один из видов микроудобрений, содержащих в качестве необходимого растениям микроэлемента медь. Основная биохимическая функция последней – участие в ферментативных реакциях в составе медьсодержащих ферментов.

В оптимальных концентрациях (0,0001-0,05%) медь усиливает интенсивность процессов дыхания, что способствует улучшению белкового обмена, росту и развитию растений. При недостатке меди растения поражаются так называемой «болезнью обработки», или экзантемой. Наиболее распространены: медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (23,7-24,9 % Cu) [3]; медно-калийные удобрения ($1,0 \pm 0,2\%$ Cu, $56,8 \pm 0,6\%$ K_2O), получаемые смешением и последующим, гранулированием медного купороса с хлоридом калия [3]; медный аммофос ($0,9 \pm 0,1\%$ Cu, $52 \pm 1\%$ P_2O_5 , $12 \pm 1\%$ N) [3]; медный двойной суперфосфат ($0,8 \pm 0,05\%$ Cu, 42-43% P_2O_5), приготавливаемый путём введения в H_3PO_4 или нейтральную пульпу медного купороса, оксида меди либо медьсодержащих отходов производств цветной металлургии; пиритные огарки [4] ($0,3-0,5\%$ Cu) – отходы сернокислотного и бумажно-целлюлозного производств, применяемые в местах их получения.

Цинковые микроудобрения – удобрительные вещества, содержащие цинк. Этот элемент входит в состав 30 ферментов, принимает участие в белковом и фосфорном обмене, синтезе аскорбиновой кислоты, ростовых веществ и тиамина, повышает водоудерживающую силу растений.

Недостаток цинка является причиной нарушения углеводного обмена и задержки образования крахмала, сахарозы и хлорофилла. Самым распространенным цинковым микроудобрением является сернокислый цинк ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) [3]. Отработана технология получения аммофосфата и аммофоса, содержащих 1,5% Zn.

Кобальтовые удобрения – один из видов микроудобрений, содержащий в качестве микроэлемента кобальта; минеральные вещества и отходы промышленности, содержащие кобальт в виде водорастворимых солей (сульфатов и хлоридов). Кобальт в обмене веществ способствует фиксации

атмосферного азота, ускоряет рост, развитие и повышает продуктивность сельскохозяйственных культур. При недостатке в почве усвояемого кобальта (менее 2,0-2,5 мг/кг) его количество в растениях составляет менее 0,07 мг/кг. Недостаточное содержание в них кобальт ухудшает качество кормов, что приводит к нарушениям кроветворения и серьёзным заболеваниям (например, сухотке, акабальтозу, эндемическим заболеваниям) жвачных животных (суточная потребность кобальта у дойных коров – 7-20 мг, у овец – около 1 мг).

В качестве кобальтовых удобрений используют: сернокислый кобальт и хлористый кобальт [5]; сернокислый кобальт $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – розово-красные кристаллы, медленно растворимые в воде [6]. Применяется для подкормки растений в течение вегетационного периода, а также для предпосевной обработки семян [5]; хлористый кобальт $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – красно-фиолетовые кристаллы, легко растворимые в воде и в этиловом спирте [7]. Применяется для подкормки растений в течение вегетационного периода, а также для предпосевной обработки семян.

Борные микроудобрения – удобрительные вещества, содержащие бор. Этот элемент необходим растениям на протяжении всей жизни. Он не способен реутилизироваться в растениях. Это приводит к тому, что бор особенно необходим молодым, растущим органам. Его недостаток приводит к заболеванию и отмиранию точек роста. Очень важна роль бора на известкованных дерново-подзолистых почвах, поскольку известкование уменьшает доступность бора для растений. Усиливают потребность в боре и калийные удобрения.

Избыток бора вызывает у растений токсикоз, возникает так называемый ожог нижних листьев и проявляется краевой некроз.

В качестве борных удобрений применяют борную кислоту и комплексные борсодержащие удобрения: борная кислота (H_3BO_3) – мелкокристаллический порошок белого цвета. Содержит 17,3% бора. Хорошо растворима в воде. Применяют для предпосевной обработки семян и

некорневых подкормок [3]; бура – натриевая соль борной кислоты, содержит 11% бора; боросуперфосфат – простой суперфосфат с содержанием водорастворимого бора 0,2% и двойной бормагниевого удобрения (с содержанием бора 0,4 %) – источник бора и магния. Содержание бора – не менее 2,3%.

Молибденовые микроудобрения – удобрительные вещества, содержащие молибден. Этот элемент входит в состав нитратредуктазы и участвует в восстановлении нитратов, а также нитрогеназы, играющей основную роль в фиксации атмосферного азота свободно живущими и клубеньковыми бактериями. Недостаток молибдена тормозит процесс восстановления нитратов в растениях, что приводит к снижению урожая и ухудшению его качества. Известкование кислых почв приводит к мобилизации почвенного молибдена [3].

Наиболее распространенными молибденовыми микроудобрениями являются: молибдат аммония $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$, молибдат аммония-натрия, отходы электроламповой промышленности [8]. Разработаны технологии получения аммофоса и аммофосфата с содержанием 1,4% молибдена [3]. Молибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ содержит 50-52% Мо. Применяется для обработки семян бобовых, некорневой подкормки зернобобовых, кормовой и сахарной свеклы [3]; молибдат аммония-натрия содержит 36% Мо; отходы электроламповой промышленности содержат 12 % Мо [8]; аммофос и аммофосфат с молибденом (1,4% Мо) используются для основного и предпосевного удобрения под овощи, зернобобовые, семенники бобовых трав. Нормы этих удобрений устанавливаются по фосфору [3].

Марганцевые микроудобрения – удобрительные вещества, содержащие марганец. Необходимость этого элемента обусловлена его активным участием в окислительно-восстановительных реакциях, в фотосинтезе и других жизненно важных для растения процессах [9]. Недостаток марганца, как и его избыток, отрицательно влияет на рост и развитие растений. В качестве марганцевых удобрений применяются серноокислый марганец,

марганизированный суперфосфат, марганизованная нитрофоска, марганцевые шламы.

Марганец сернистый пятиводный – серосодержащее марганцевое удобрение ($MnSO_4 \cdot 5H_2O$). Применяется как в основной прием одновременно с основными удобрениями, так и в качестве подкормок [5].

Марганизированный суперфосфат – удобрение в виде гранул светлого цвета. Содержит 1-2% марганца. Получают путем добавления при грануляции к порошковидному суперфосфату 10-15% марганцевого шлама. Применяется так же, как и суперфосфат [5].

Марганизованная нитрофоска содержит 0,9% марганца. Хорошо усваивается растениями. Получают при добавлении в нитрофоску марганцевого шлама. Применяют так же, как обычную нитрофоску [5].

Марганцевый шлам содержит от 10-17% марганца, представляет собой отходы марганцевого производства. Кроме того, содержит 20% кальция и магния, 25-28% кремнекислоты, 8-10% полоторных оксидов и небольшое количество фосфора. Марганцевые шламы эффективно применяются в качестве основного удобрения одновременно с азотно-калийно-фосфорными удобрениями [5].

В последние годы во многих странах наблюдается увеличение производства и расширение ассортимента микроудобрений. Увеличение норм внесения основных питательных веществ - азота, фосфора, калия уже практически не сказывается на повышении урожайности. Поэтому рост выпуска микроудобрений связан с необходимостью дальнейшего повышения и так достаточно высокого уровня урожайности сельскохозяйственных культур.

При обеспечении почвы макроэлементами и недостатке микроэлементов невозможно получить высокий урожай [10]. Для получения качественной продукции необходимы сбалансированное питание всех элементов в течении вегетационного периода развития растения. Сбалансированное питание растений макро- и микроэлементами

контролирует многочисленные процессы обмена веществ и играет важнейшую роль в формировании урожая и его химического состава. К настоящему времени накоплен значительный практический опыт получения продукции заданного качества, состава регулированием минерального питания растений [11].

Роль микроэлементов, как регуляторов жизненных процессов для нормальной жизнедеятельности растений, исключительно велика. Всегда актуальны и необходимы разработки методов и способов регуляции содержания как отдельных микроэлементов, так и их комплексов в среде обитания для устранения их дефицита или избытка, чтобы поддерживать высокие функциональные и продукционные способности растений.

Микроэлементы принимают участие во многих физиологических и биохимических процессах, протекающих при развитии растений. Поэтому даже при высоких дозах NPK-удобрений рост урожайности сельхозкультур ограничивается недостатком отдельных микроэлементов. Недостаток микроэлементов в почве не только сдерживает повышение урожайности, но и вызывает ряд болезней у растений, а при резком голодании приводит к их гибели [12, 13].

Микроэлементы не могут быть заменены другими питательными веществами, а лишь дополняют их действие. При этом ни один из микроэлементов не может быть использован вместе другого.

При достаточном содержании микроэлементов в почве увеличивается эффективность использования NPK-удобрений на 10-12%, улучшается качество продукции, а также повышается устойчивость растений к неблагоприятным погодным условиям – перепаду температур и засухе [14-16].

Нанопрепараты, содержащие микроэлементы, применяют для повышения урожайности и устойчивости к неблагоприятным погодным условиям многих продовольственных и технических культур: картофеля, зерновых, овощей, хлопка, льна. Эффективность достигается за счет более

активного проникновения микроэлементов в растения за счет наноразмера частиц. Перспективное направление исследовательских работ для экологии, биологии, сельского хозяйства и медицины в настоящее время разработки в области нанотехнологий, связанные главным образом с производством и использованием ультрадисперсных частиц металлов. Особое научное значение уделяется исследованиям наночастиц из числа физиологически значимых металлов: меди, железа, цинка, хрома, кобальта, селена, молибдена и марганца. Их стойкость, накопление, растворимость и общая химическая активность существенно отличаются от подобных параметров для частиц более крупных размеров. Одна из главных областей применения наноразмерных форм микроэлементов - сельское хозяйство, а именно, их внедрение в сектор производства кормовых и пищевых добавок для сельскохозяйственных животных, удобрений и средств защиты культурных растений [17].

Главным источником поступления микроэлементов в почву являются материнские горные породы. Набор и содержание в них микроэлементов определяют характерные особенности микроэлементного состава почвы. Кроме горных пород, микроэлементы могут поступать в почву с метеоритной и космической пылью, вулканическими газами, морскими брызгами из океана, почвенно-грунтовых вод и, наконец, в результате геохимической деятельности человека [18].

Основными источниками микроэлементов в почвах являются почвообразующие породы, меньшее значение имеют подстилающие породы и еще меньшее атмосферные осадки и космическая пыль. В последнее время в процессах миграции микроэлементов резко возросла роль хозяйственной деятельности человека. Важнейшим резервом органического углерода в его глобальном круговороте и формировании миграционных форм микроэлементов являются гумусовые вещества, образованные разными группами (фракциями) гуминовых кислот [19-21].

В процессе жизнедеятельности корни растений и микроорганизмы выделяют продукты с кислым рН, которые способствуют растворению минеральных веществ почвы и переходу микроэлементов в растворимые состояния, доступные для растений, Извлекаемые из почвы микроэлементы чаще всего концентрируются в листьях растений, которые опадая, вновь попадают в верхний слой почвы и обогащают ее, после минерализации, доступными для растений формами микроэлементов.

Определяющую роль в миграции микроэлементов играет и весь комплекс агротехнических приемов, применяемых на данной почве в течении многих лет. При недостатке или избытке какого-либо элемента растения хуже растут и развиваются. Однако при этом важное значение имеет не только валовое содержание элемента, но и форма его нахождения в почве.

Один и тот же элемент образует разные по растворимости и подвижности соединения, от которых зависит доступность их растениям, способность к миграции, реакция среды, участие в реакциях обмена, осаждения, комплексообразования, в окислительно-восстановительных процессах и т.п.

В почве химические элементы находятся в следующих формах: в кристаллической решетке первичных и вторичных минералов, в составе аморфных гидроксидов, в органическом веществе и органо-минеральных производных, в обменном и необменном состоянии, в почвенном растворе и в почвенном воздухе. Разнообразие форм обусловлено процессами выветривания и почвообразования, сопровождающимися трансформацией первичных минералов и формированием системы гумусовых веществ. В результате этих процессов образуется большая группа соединений (органических, минеральных и органо-минеральных) вторичного происхождения.

Для растений и микроорганизмов наиболее доступны те элементы, которые находятся в почвенном растворе, в обменном состоянии и в составе легкоразлагаемого органического вещества. Водорастворимые вещества

наиболее миграционноспособные. В меньшей степени в миграционные процессы вовлекаются коллоидные и илистые частицы.

Микроэлементы в почвах находятся в различных формах и соединениях, которые не одинаково доступны для растений. Исключительно важную роль в обмене микроэлементами в почвах играют микроорганизмы. Одни микроэлементы вызывают стерилизацию почв от микроорганизмов, другие, наоборот, стимулируют развитие микроорганизмов в почвах. После гибели микроорганизмов микроэлементы остаются в почве в виде металлоорганических соединений, которые постепенно минерализуются. Степень минерализации их зависит от рН почвенного раствора, окислительно-восстановительных условий и др.

Территория Узбекистана и южная часть Казахстана характеризуются большой пестротой почвенного покрова и большими различиями содержания валовых запасов микроэлементов и усвояемых форм, что связано с генетическими особенностями почвообразовательного процесса и культурой земледелия [22-27].

В целом, в почвах Узбекистана и южного Казахстана, при весьма высоком содержании валовых запасов микроэлементов, содержание доступных растениями меди, цинка, кобальта, никеля и др. микроэлементов низкое [28, 29].

Доступность микроэлементов для растений зависит от целого ряда факторов. В частности, растворимость цинка в почве повышается с увеличением содержания органического вещества и кислотности. Факторами снижения подвижности будут служить наличие в почве растворимых фосфатов, карбонатов кальция и щелочная реакция среды [30].

Почвенные запасы микроэлементов исчисляются килограммами и, в большинстве случаев, связываются почвой сильнее, чем макроэлементы и поэтому, несмотря на потребность растений в ничтожных количествах микроэлементов, почвенные запасы не обеспечивают доступными их соединениями для получения высоких урожаев [31].

Поскольку микроэлементы воздействуют на развитие растений, то все почвенные биохимические процессы накопления, трансформации, переноса органических соединений в экосистеме во многом зависят от уровня содержания и набора микроэлементов.

Микроэлементы играют важную роль в обмене веществ непосредственно или в составе биокатализаторов и других физиологически активных веществ, участвуют почти во всех основных биохимических реакциях, протекающих в растительных организмах [32-39].

Микроэлементы необходимы для оптимального существования, как животных, так и растений. Жизнедеятельность любого живого организма невозможна без их поступления. Несмотря на то, что микроэлементы потребляются в микроколичествах в сравнении с другими компонентами питания, они играют важную биологическую роль. Главным образом, участвуют в ферментативных реакциях организма, активируют определенные ферментативные системы. Также микроэлементы способны давать комплексные соединения с различными органическими соединениями, в том числе с белками. Так как разные микроэлементы способны взаимодействовать с одними и теми же органическими соединениями, то для нормального развития растений важен определенный баланс в их соотношениях (марганца к цинку, бора к меди и т. д.). Основными факторами, определяющими содержание микроэлементов в растениях, являются [40]:

- содержание элемента в почве;
- относительное количество биодоступной формы элемента в почве;
- вид растения, фаза развития и распределение элемента по органам.

Как правило, дефицит тех или иных элементов минерального питания отражается практически на всех органах растения [41]. Симптомы могут быть специфичными и четкими, но иногда бывают и нехарактерными.

Действие каждого микроэлемента в окислительно-восстановительных процессах является специфичным. Медь участвует в фотосинтезе углеводов и образовании белковых веществ и витаминов, повышает устойчивость

растений к грибковым заболеваниям. Цинк входит в состав молекулы гормона поджелудочной железы – инсулина, медь требуется для процессов фотосинтеза и дыхания. Кобальт является компонентом витамина В₁₂, отсутствие которого приводит к анемии [42].

При недостатке меди деятельность окислительных ферментов резко ослабляется. В отличие от меди участие цинка характеризуется усилением восстановительных процессов. Цинк принимает непосредственное участие в синтезе хлорофилла, оказывает влияние на фотосинтез и углеводный обмен в растениях, на процессы оплодотворения и развитие зародыша. Существенно влияет на образование сахарозы, крахмала, ассимиляцию азота.

Незаменимую роль в усвоении углекислого газа играет и марганец – он влияет на интенсивность фотосинтеза и дыхания, участвует в образовании витамина С, способствует улучшению облиственности растений. Немалое воздействие оказывает он на передвижение и накопление сахаров.

Исследования, проведенные в различных почвенно-климатических зонах Узбекистана и южного Казахстана при различном содержании в почвах доступных соединений микроэлементов показали, что при недостатке в почве отдельных микроэлементов урожай хлопка-сырца не увеличивается даже в условиях применения высоких доз азотно-фосфорных удобрений и соблюдение других агроприемов [43,44].

В условиях хлопководства Центральной Азии наиболее эффективными являются микроэлементы – медь, цинк, кобальт, молибден, марганец, которые тесно связаны с азотно-фосфорным обменом. Применение этих микроэлементов под хлопчатник усиливает поступление и превращение азота и фосфора в высокомолекулярные органические соединения, тем самым положительно влияя на урожай [45].

Полевыми опытами установлено положительное влияние меди, цинка и молибдена в составе аммофоса на урожайность и заболеваемость хлопчатника вильтом [46]. Показано, что микроэлементы влияют на рост, развитие и накопление урожая. При этом процент зараженных растений

вилтом снизился на 25-27%, а урожай возрос до 10-13%. Зараженные растения обнаружили большую потребность в цинке и молибдене, чем здоровые [47, 48].

Как известно, в процессе образования сложных удобрений, получаемые путем нейтрализации фосфорной и смеси фосфорной и азотной кислот аммиаком, сырьем служат экстракционная фосфорная кислота, слабая азотная кислота и соли калия. Особенности технологических схем заключаются в методах нейтрализации фосфорной и азотной кислот. По этой технологии получают аммофос, нитроаммофос, нитроаммофоску и диаммонитрофоску. Эти соединения хорошо растворимы в воде.

При введении микроэлементов в состав таких удобрений могут протекать процессы, приводящие к образованию различных соединений, что может вызывать потери усвояемых форм питательных элементов [49]. Добавки микроэлементов, в зависимости от их природы, концентрации, способов введения и других факторов могут оказать существенное влияние и на физико-химические свойства удобрения [50-53]. Например, нитраты меди и цинка с нитратом аммония образуют двойные и комплексные соединения [54-57]. Сульфаты микроэлементов взаимодействуют с образованием соединений общей формулы $MeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ [58,59]. Смесь насыщенных растворов сульфата меди и нитрата аммония при мольном отношении 1:1 и выдержанная при 170-175°C приводит к образованию соединения $CuSO_4 \cdot NH_4NO_3$ [60].

На политермической диаграмме системы $(NH_4)_2SO_4 - CuSO_4 - H_2O$ большую часть диаграммы занимает поле кристаллизации соединения $(NH_4)_2SO_4 \cdot CuSO_4 \cdot 6H_2O$ [54]. На диаграмме системы $[75\%NH_4NO_3 + 25\%(NH_4)_2SO_4] - CuSO_4 - H_2O$ разграничены поля кристаллизации пентагидрата сульфата меди, нитрата и сульфата аммония, двойных солей $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$ и $CuSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ [61]. Изучен состав осадков на содержание меди и серы, синтезированных из системы $CuSO_4 - H_2O - (NH_4)_2SO_4 - NaOH, KOH$. В области $pH \sim 6 - 9$, происходит

образовании соединений стехиометрического состава $\text{Cu}_x(\text{OH})_{1,5x}(\text{SO}_4)_{0,25x}$. При pH 6-9 образуются соединения состава $\text{Cu}_x(\text{OH})_{1,5x}(\text{SO}_4)_{0,25x}$ и $\text{Cu}_x(\text{OH})_{1,5x}(\text{NH}_3)_y(\text{SO}_4)_{0,25x}$ [62].

Также показано, что введение сульфатных солей микроэлементов в растворы сульфата аммония приводит к образованию гексагидратов металламмонийсульфатов.

Ионы меди и цинка с фосфат-ионами образуют ряд соединений типа $\text{Me}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MeHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_3(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и др., которые имеют различную растворимость.

При изучении системы $\text{CuO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C установлено наличие трех фосфорнокислых солей меди: $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, последовательно образующихся при увеличении содержания P_2O_5 в системе $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется из растворов, содержащих 1,65-16,07% P_2O_5 , твердая фаза отвечает составу $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, при более высоких концентрациях фосфорной кислоты в равновесии с раствором находится $\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [56].

Система $\text{ZnO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ изучалась рядом автором при различных температурах [63-65].

Изотерма 0°C состоит из четырех ветвей кристаллизации $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_4$. Изотерма 25°C имеет те же ветви кристаллизации и закономерности, что и изотерма 0°C. Кроме того, появляется узкое поле кристаллизации моногидрата двухзамещенной соли.

Изотерма 60°C имеет три ветви кристаллизации, которым соответствует следующие твердые фазы: $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. В отличие от других авторов Т.И. Филатова и М.В. Голощапова не обнаружили в системе при 60°C трехводного гидрата двухзамещенной соли [66].

1.2. ПРОИЗВОДСТВО ФОСФОРНЫХ И СЛОЖНЫХ УДОБРЕНИЙ С МИКРОЭЛЕМЕНТАМИ

Многолетними агрохимическими исследованиями установлены содержания в почвах подвижных, усвояемых форм микроэлементов, определены их дефицитные концентрации и необходимость обеспечения в них различных сельскохозяйственных культур [67]. Для обеспечения почв различными микроэлементами необходимо равномерно вносить в почву небольшие количества микроэлементов и при этом не нарушать диапазон допустимых доз. Увеличение или снижение концентрации подвижных форм микроэлементов в почве приводит к канцерогенному действию на растения, либо практически не влияет на урожай и качество продукции. Поэтому агрохимическая эффективность микроудобрений существенно зависит от применяемого способа внесения, ассортимента и способа получения.

В настоящее время микроэлементы применяют в составе традиционных туков, в виде предпосевной обработки семян и путем некорневой подкормки растений в различные периоды их вегетации [68, 69].

Для получения качественных фосфорных и сложных удобрений необходимо малые количества микроэлементов равномерно распределить по всему объему гранулы и создать условия для сохранения их в водорастворимой или усвояемой растениями форме.

При введении микроэлементов в удобрения, в результате химического взаимодействия, могут образоваться нерастворимые, неусвояемые формы элементов питания. С другой стороны, вводимые добавки могут оказать влияние на физико-химические свойства продуктов.

На сегодня основной практикой внесения в почву микроэлементов является введение их в состав гранулированных удобрений и добавление в жидкие удобрения. Каждый из путей имеет как свои преимущества, так и недостатки.

Внесение микроудобрений с твердыми макроудобрениями включает следующие три основные процедуры: простое механическое смешивание,

введение в состав макроудобрений в процессе производства и нанесение на поверхность гранул готовых удобрений. Добавление микроэлементов в процессе производства гранулированных NPK-удобрений или приготовления тукосмесей позволяет значительно снизить затраты и создавать различные сочетания.

Основной проблемой простого механического смешивания гранулированных макроудобрений с микроэлементами является возможная сегрегация. При приготовлении тукосмесей размер гранул макроудобрений должен быть таким же, как и других компонентов смеси во избежание разделения во время смешивания, транспортировки и внесения. При этом количество гранул макроудобрений по сравнению с общим их числом очень малое, что означает значительную неравномерность при внесении. Однако этот способ является одним из самых недорогих и достаточно лабильных в подборе составов.

Добавление микроэлементов в виде спрея или порошка в процессе производства, перед стадией аммонизации и грануляции, позволяет равномерно распределить их в каждой грануле. При этом решается проблема сегрегации и равномерности внесения, но возникают проблемы взаимодействия микроэлементов с другими компонентами удобрения. Например, когда Zn-ЭДТА (цинксодержащая этилендиаминтетрауксусная кислота) добавляется в суперфосфат, перед стадией его аммонизации, имеет место кислотное разложение молекулы хелата, что приводит к снижению доступности цинка (поэтому хелат цинка рекомендуется вводить в составе аммонизирующего раствора).

Другим существенным недостатком введения микроэлементов в состав удобрения в процессе производства является небольшой ассортимент составов, а также затраты на хранение разных марок с различным набором и содержанием микроэлементов.

И все же, введение микроэлементов в состав твердых удобрений всеми методами имеет один принципиальный недостаток: неравномерность

введения небольшого количества микроэлемента в большой объем макроудобрения. Эта проблема может быть решена путем введения микроэлементов в состав основных компонентов удобрений.

Существуют многочисленные способы получения комплексных удобрений, предусматривающие введение микроэлементов в состав удобрений в виде различных солей, гидроокисей металлов, путем сплавления, смешения или опудривания готовых гранул удобрений солями, окислами металлов, а также отходами металлургических производств, содержащих микроэлементы [70-79].

Авторы, исследуя солевой состав продукта взаимодействия азотнокислых солей меди, цинка, кобальта с монокальцийфосфатом и фосфорной кислотой, а также солевой состав продукта взаимодействия азотнокислых солей микроэлементов совместно с фосфорной кислотой и монокальцийфосфатом установили, что он состоит в основном из однозамещенных фосфатов микроэлементов и кальция, нитрата кальция, свободной фосфорной и азотной кислот [80].

Изучены возможности использования марганецсодержащего шлака металлургического производства в качестве нейтрализующих добавок к суперфосфату [81]. Установлено, что марганецсодержащие отходы можно вводить в состав суперфосфата при их определенном соотношении в процессе его гранулирования. При этом открывается возможность получения гранулированного суперфосфата, обогащенного марганцем [82].

Исследованы возможности получения гранулированного фосфорного удобрения, в частности гранулированного суперфосфата, обогащенного микроэлементами. При этом сделана попытка использования в качестве микроэлементного сырья промышленных отходов. Изучены составы отработанного молибденсодержащего раствора электроламповых производств, марганецсодержащего отхода производства двуокиси марганца. Определено, что предварительное смешение молибден и марганецсодержащих отходов, с последующим введением их на стадии

разложения апатита серной кислотой, дают возможность получения фосфорного удобрения, обогащенного марганцем и молибденом [83].

Для получения марганецсодержащего удобрения, смешивают апатитовый концентрат 60-66%-й серной кислотой при соотношении (по массе) (0,75-0,90):1 и при температуре 45-60°C (интенсивное перемешивание 9-26 мин), затем полученную пульпу смешивают с марганцевым шлаком 1:(0,35-0,60) и полученные шихты гранулируют, сушат, классифицируют, охлаждают и анализируют. Полученный суперфосфат с добавками марганца обладает стандартными свойствами [84].

Существует способ получения фосфорного удобрения путем растворения в 55-80% по P_2O_5 фосфорной кислоте микроэлементов (Cu, Zn, Co, Mo, Fe) в виде металлических окислов или солей с летучими кислотами. Часть кислоты нейтрализуют аммиаком, либо гидроокисями или карбонатами калия или натрия [85].

Известен способ получения сложного микроудобрения, где простой суперфосфат смешивают с полимикроудобрениями в соотношении 9:1 или 4:1 при применении двойного суперфосфата [86].

В Болгарии получена опытная партия двойного суперфосфата, содержащего марганец. Микроэлемент добавляется в виде карбоната марганца вместе с фосфоритом [87]. Существует способ получения гранулированного суперфосфата с последующей обработкой полученных гранул нейтрализующими добавками. Для обогащения удобрения микроэлементом в качестве нейтрализующей добавки применяют шлаки производства марганца [88].

В Узбекистане около 600 тыс. гектар земель, используемых для сельскохозяйственных нужд, испытывает дефицит меди, молибдена и цинка. Дефицит в марганце и боре, соответственно, распространяется на 250-280 тыс. гектаров земель. Основным выходом для пополнения этих микроэлементов является использование навоза, опавших листьев растений, отходов коммунальных хозяйств, осадков на дне каналов и водохранилищ, а

также безвредных остатков полезных ископаемых. Для эффективного использования микроэлементов, их следует добавлять в состав сложных удобрений.

В гранулированные удобрения микроэлементы могут быть введены тремя основными способами:

- простым механическим смешиванием (основная проблема – сегрегация, однако является одним из самых недорогих способов и позволяет создавать различные составы «под заказ»);

- капсулирование – нанесение на поверхность гранул готовых удобрений (микроэлемент вместе с жидким носителем – вода, жиры, воски, полифосфат аммония, КАС – разбрызгивается на поверхность гранул макроудобрений, при этом возможен индивидуальный подход, однако способ требует дополнительных затрат);

- введение в состав макроудобрений в процессе производства.

Последний метод является наиболее распространенным, ввиду более низкой цены (по сравнению с капсулированием) и относительной легкости введения небольшого количества микроэлемента в большой объем макроудобрения. Однако, ограничением данного способа является возможное взаимодействие микроэлементов с другими компонентами удобрения, особенно, если они добавляются перед стадией аммонизации (например, в таких условиях, где хелаты микроэлементов могут разрушаться). Технологически продуманная последовательность действий позволяет сохранить большинство введенного количества элемента в доступной форме.

Количество микроэлементов в основных, NPK-удобрениях, значительно различается. Согласно Регламента Европейского парламента и Совета ЕС 2003/2003 от 13 октября 2003 г. об удобрениях, минимальное содержание микроэлементов в удобрениях ЕС, содержащих основные и/или дополнительные питательные элементы, в состав которых входит(ят) микроэлемент(ы), вносимые в почву под полевые культуры и пастбища,

составляет (% к весу удобрения): В – 0,01%, Zn – 0,01%, Cu – 0,01%, Fe – 0,5%, Mn – 0,1%, Co – 0,002%, Mo – 0,001%. При этом возможные допуски для заявленного содержания микроэлементов следующие: 0,4% от абсолютных значений, если содержание превышает 2%, и 1/5 от заявленных значений, если содержание не превышает 2% [89].

Способы получения комплексных удобрений предусматривают введение микроэлементов в состав удобрений в виде различных солей, гидроокисей металлов, комплексных соединений, путем сплавления, смещения, опудривания, опрыскивания готовых гранул удобрений солями, окислами металлов, отходами металлургических производств, а также растворами, содержащими микроэлементы [90-97]

Разработан способ получения аммофоса с использованием в качестве цинксодержащего сырья отхода производства искусственного волокна. Растворы, содержащие цинк, обрабатывают фосфорной кислотой при pH 7-8 и отношении $P_2O_5:ZnO = 0,3 - 0,5$ [98].

Известен способ получения аммофоса путем введения в исходную экстракционную фосфорную кислоту микроэлементов в виде промежуточного продукта, отработанного смесью пара и аммиака, с концентрацией NH_3 в смеси равной 5-10%, в количестве 0,5-5 по массе в готовом продукте [99].

Другой способ предусматривает введение в состав аммофоса отвального продукта цинкового завода – кобальтового кека в количестве 0,5-10% [100].

Способ получения гранулированного удобрения на основе карбоаммофоса осуществляется путем введения в плав азотно-фосфорного удобрения отхода цветной металлургии – медно-кобальтовой крицы в количестве 0,5-10 масс. % в готовом удобрении [101].

На Альмалыкском АО «Аmmofos-Махам» выпущена опытно-промышленная партия комплексного удобрения на основе аммофоса и медьсодержащего раствора, полученного путем сернокислотного

выщелачивания медного кека цинкового завода. Для получения удобрения медьсодержащий раствор вводился в процесс производства аммофоса без изменения его технологической схемы из расчета 0,3-0,5% меди в готовом продукте [102, 103].

С целью интенсификации процесса и повышения содержания усвояемого и водорастворимого P_2O_5 в готовом продукте предложено использовать отходы медного производства, содержащие 10-50 г/л меди и 100-200 г/л серной кислоты в количестве, обеспечивающем содержание меди в готовом продукте 0,6-1,05%. Микроэлементсодержащий раствор серной кислоты вводится на стадии разложения фосфатного сырья серной кислотой или отмывки фосфогипса [104].

На Самаркандском химическом заводе разработан способ введения нафтенатов меди в состав аммофоса и сложных полимерных удобрений. Нафтенат меди растворяют в аммофосной пульпе при температуре 65-80°C в течение 0,5 часа [105, 106]. Содержание меди в готовом удобрении 0,1-0,75%.

Один из способов получения микроэлементсодержащего аммофоса включает разложение исходного фосфатного сырья в присутствии низкотемпературного катализатора синтеза аммиака или цинкацетатного катализатора окиси углерода в количестве, обеспечивающем содержание микроэлементов в готовом продукте, равном 0,2-2,5% [107].

ГЛАВА II. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ, ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

§ 2.1. Извлечение меди из пыли с электрофильтров печи кислородной факельной плавки серной, термической и экстракционной фосфорной кислотами

Изучено влияние различных факторов (концентрации, соотношения Т:Ж, продолжительности взаимодействия и температуры) на извлечение меди из пыли с электрофильтров кислородной факельной плавки (КФП) серной, термической и экстракционной фосфорными кислотами.

Влияние концентрации серной кислоты на извлечение меди изучали при Т:Ж = 1:5 и продолжительности перемешивания 60 мин (табл. 2.1., рис. 2.1.).

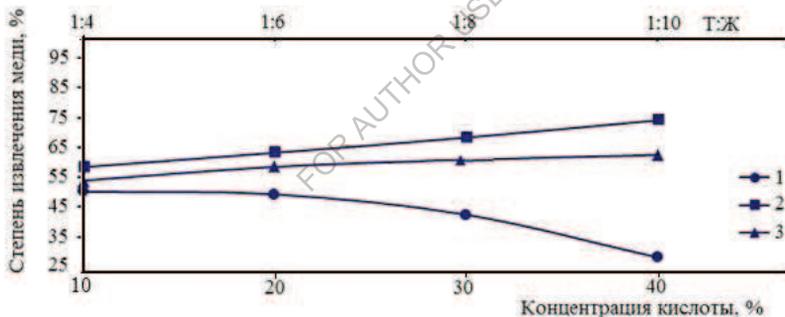


Рис. 2.1. Извлечение меди из пыли с электрофильтров растворами серной кислоты в зависимости от: 1-Т:Ж (15,5% H₂SO₄, время 60 мин); 2-концентрации кислоты (Т:Ж=1:5, время 30 мин); 3-го же, время 60 мин.

С повышением концентрации кислоты от 7 до 15% степень перехода меди в раствор возрастает. При концентрации 7% извлечение составляет 50,7%, тогда как при 12 и 15% -повышается до 51,6 и 53,3%. Дальнейшее повышение концентрации серной кислоты до 30 и 45% снижает степень перехода меди от 53,3 до 45,8 и 9,3% (рис. 2.1-1). Это объясняется тем, что с

увеличением концентрации серной кислоты растворимость CuSO_4 в ней падает. Влияние Т:Ж на поведение пыли в растворах серной кислоты исследовали при 20°C и продолжительности взаимодействия 60 мин. Как видно из результатов, с увеличением количества 15%-ной серной кислоты извлечение меди повышается. При Т:Ж = 1:3 степень перехода меди в раствор составляет 52,2%, а при Т:Ж = 1:10 – 57,9% (табл. 2.1).

Таблица 2.1
Влияние концентрации, Т:Ж и продолжительности процесса на извлечения меди и железа из пыли с электрофильтров при $20\text{--}22^\circ\text{C}$

Факторы	Извлечение меди, %	Извлечение железа, %	Условия проведения опыта
Влияние концентрации серной кислоты			
7	50,7	1,04	Т:Ж = 1:5, продолжительность 60 мин
12,5	51,6	1,04	
15	53,3	1,00	
30	45,8	2,07	
45	9,3	1,86	
Влияние Т:Ж			
1:3	52,2	1,8	15%-ный раствор серной кислоты, продолжительность 60 мин
1:5	53,3	1,1	
1:6	54,2	0,95	
1:8	55,0	0,85	
1:10	57,9	0,65	
Влияние продолжительности взаимодействия (мин)			
5	54,2	0,77	15%-ный раствор серной кислоты, Т:Ж « 1:10
15	55,0	0,95	
30	56,1	1,0	
60	59,9	1,05	
120	60,7	1,09	

Влияние продолжительности перемешивания на извлечение меди 15%-ным раствором серной кислоты изучали при Т:Ж = 1:10. С увеличением продолжительности от 5 до 120 мин извлечение возрастает от 54,2 до 60,7%, В этих условиях повышается степень извлечения также и железа: от 0,77 до 1,09%. Повышение температуры до 80°C несколько снижает извлечение меди серной кислотой.

Таким образом, оптимальными условиями сернокислотного выщелачивания меди из пыли являются: концентрация кислоты 15%, Т:Ж = 1:10, время 60 мин и температура 20-22°C. При этом степень извлечения меди достигает 60%, а железа не превышает 1,05%,

Проведены исследования по извлечению меди из оксида меди и пыли с электрофильтров термической (8,86%, 18,1%, 24,8%, 29,1%, 43,3% P_2O_5) и экстракционной фосфорными (22,5% P_2O_5) кислотами.

Влияние концентрации термической фосфорной кислоты на степень извлечения меди из оксида (основного компонента пыли с электрофильтров) изучали при Т:Ж = 1:10 и температуре 90°C, время 30 мин (рис. 2.2). Повышение концентрации кислоты от 8,86% до 43,3% по P_2O_5 увеличивает степень перехода микроэлемента с 48,9 до 99,8%. При использовании термической фосфорной кислоты 18,1% по P_2O_5 извлечение меди составило 65%, экстракционной фосфорной кислотой – 76,5%.

Влияние Т:Ж на растворимость оксида меди в термической (18,1% P_2O_5) и экстракционной фосфорной кислотах изучено при температурах 20 и 90°C и продолжительности взаимодействия 30 мин (рис.2.2).

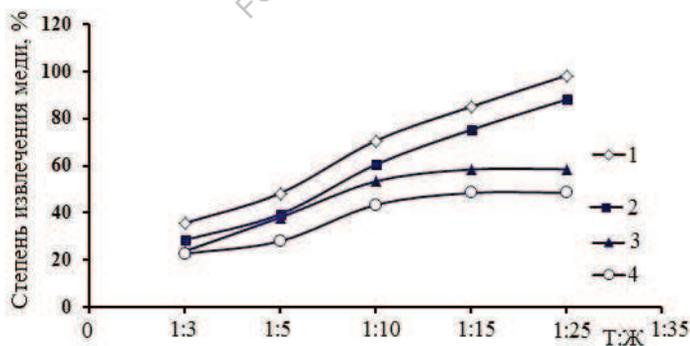


Рис. 2.2. Влияние Т:Ж на извлечение меди из оксида меди в: 1- термическую фосфорную кислоту, содержащую 18,1% P_2O_5 (20°C); 2- то же (90°C); 3-экстракционную кислоту (20°C); 4-то же (90°C).

С увеличением количества фосфорной кислоты степень перехода меди

в раствор повышается.

При Т:Ж = 1:10 и температуре 20°C извлечение меди в термическую и экстракционную фосфорные кислоты составляет соответственно 46 и 52%. Дальнейшее изменение Т:Ж влияло на растворимость оксида меди незначительно.

Влияние продолжительности процесса на растворение оксида меди в термической фосфорной кислоте (8,9 и 18,1% P₂O₅) исследована при Т:Ж = 1:10 и температуре 20°C (рис. 2.3).

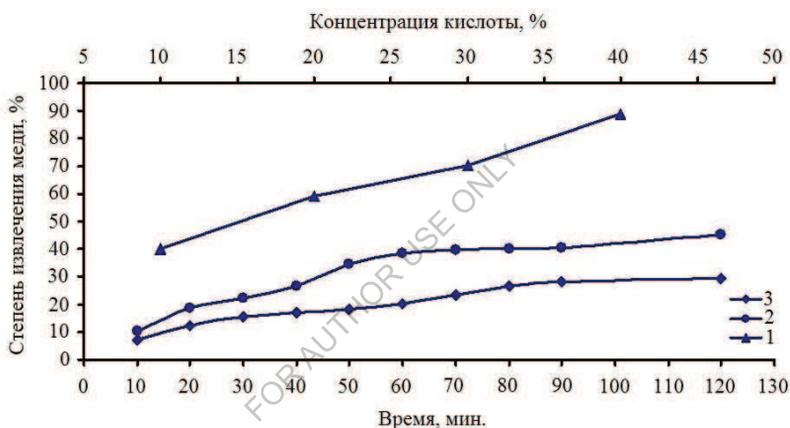


Рис. 2.3. Влияние продолжительности взаимодействия (1 - 8,9% P₂O₅, 2 - 18,1% P₂O₅) и концентрации термической фосфорной кислоты (3 - продолжительность 30 мин, температура 90°C) на извлечение меди из оксида меди при Т:Ж = 1:5.

При продолжительности процесса 60 мин степень извлечения меди в раствор составляет 32 и 46%. Дальнейшее увеличение продолжительности взаимодействия незначительно сказывается на растворении оксида меди. При температуре 90°C с изменением отношения Т:Ж от 1:3 до 1:25 степень перехода меди в термическую фосфорную кислоту возрастает с 22% до 93%. В этих же условиях степень перехода меди в экстракционную фосфорную кислоту повышается с 31 до 98%.

Изучено влияние Т:Ж на растворимость пыли с электрофильтров печи КФП в термической фосфорной кислоте, содержащей 18,1% P_2O_5 .

С изменением соотношения Т:Ж от 1:5 до 1:25 и продолжительности процесса 60 мин (температура 20°C) степень перехода меди в раствор возрастает с 50,4% до 62,4% (табл.2.2).

Таблица 2.2

Влияние Т:Ж, температуры и продолжительности процесса на степень извлечения меди из пыли с электрофильтров 18,1% по P_2O_5 термической фосфорной кислотой

Факторы	Извлечение меди, %	Условия проведения опыта
Влияние Т:Ж		
1:5	50,4	Продолжительность 60 мин, температура 20-22°С
1:8	51,7	
1:10	59,3	
1:15	60,5	
1:25	62,4	
Влияние температуры, °С		
20	57,9	Продолжительность 30 мин, Т:Ж=1:10
40	66,0	
50	67,1	
70	67,6	
90	68,5	
Влияние продолжительности взаимодействия, мин		
5	16,1	Т:Ж =1:10, температура 20-22°С
5	16,1	
15	18,0	
30	35,1	
60	43,1	
120	60,0	

Влияние температуры изучено в интервале 20-90°C при Т:Ж = 1:10 и продолжительности 30 мин. При 70 и 90°C извлечение меди из пыли составило 67,6 и 68,5%. При Т:Ж = 1:5 и температуре 90°C в течение 25-30 мин медь извлекается на 80-82%.

Изучено влияние Т:Ж на выщелачивание меди экстракционной фосфорной кислотой при продолжительности 30 мин и температурах 20 и

90°С (табл. 2.3 и рис. 2.4). При Т:Ж =1:5 степень перехода меди в раствор составила 60,3 и 68,1%. Дальнейшее увеличение расхода кислоты незначительно сказывается на растворимость пыли.

Таблица 2.3

Влияние Т:Ж и продолжительности процесса на степень извлечения меди из пыли с электрофильтров 22,5% по P₂O₅ экстракционной фосфорной кислотой

Факторы	Извлечение меди, %	Условия проведения опыта
Влияние Т:Ж		
1:3	50,2	Температура 20-22°С, продолжительность 30 мин
1:4	55,4	
1:5	60,3	
1:6	63,8	
1:8	67,1	
1:10	70,5	
1:20	71,4	
1:3	57,5	Температура 90°С, продолжительность 30 мин
1:5	68,1	
1:8	72,3	
1:10	82,3	
1:20	86,7	
Влияние продолжительности взаимодействия, мин		
5	42,7	Т:Ж = 1:5, температура 20-22°С
15	46,0	
30	60,5	
60	65,4	
120	69,2	

Установлено, что на степень извлечения меди из пыли влияет продолжительность перемешивания до 30-40 мин растворение идет быстро, а с приближением системы к состоянию насыщения – замедляется. Дальнейшее увеличение продолжительности взаимодействия, повышает степень извлечения меди из пыли не более чем на 5-9%.

С повышением температуры от 20 до 90°С извлечение меди в экстракционную фосфорную кислоту возрастает. При длительности перемешивания 30 мин и Т:Ж = 1:5 степень извлечения повышается с 60,3% до 68,1%, а при Т:Ж =1:10 - с 70,5% до 82,3%.

Анализ результатов проведенных исследований показал, что степень извлечения меди из пыли с электрофильтров экстракционной фосфорной кислотой выше, чем при использовании термической фосфорной кислоты. Это, по-видимому, объясняется наличием серной кислоты в составе ЭФК.

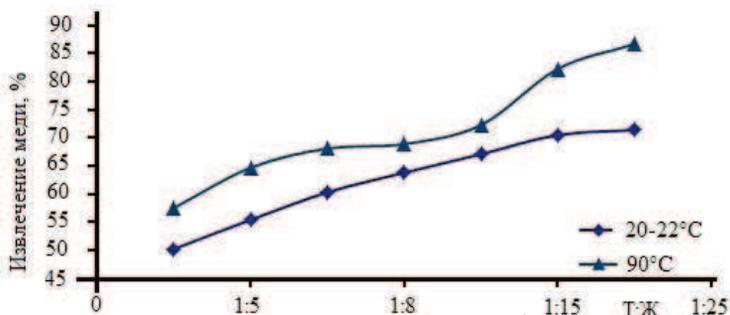


Рис.2.4. Влияние Т:Ж на степень извлечения меди из пыли с электрофильтров КФП экстракционной фосфорной кислотой при 20°C и 90°C.

На основании проведенных исследований по извлечению меди из пыли с электрофильтров печи КФП растворами различных кислот установлено, что максимальная степень извлечения меди наблюдается при использовании экстракционной фосфорной кислоты АО «Аmmofos-Махат», далее в этом ряду термическая фосфорная и серная кислоты. Причем степень извлечения меди в эти растворы составляет 60-62%, что говорит о том, что в растворы термической фосфорной и серной кислот переходит сульфатная часть пыли. Аналогичная картина наблюдается и при использовании ЭФК при комнатной температуре, где максимальная степень составляет 71%. В условиях, близких к технологическим (температура 90°C), извлечение меди в ЭФК достигает 86,7%, что указывает на то, что при этом во взаимодействие вступают, наряду с сульфатной, и оксидная часть пыли печи. Доказательством этого является и то, что степень перехода меди из оксида в экстракционную фосфорную кислоту выше, чем в термическую.

Следовательно, для максимального использования пыли печи в производстве медьсодержащего аммофоса целесообразно отход вводить в экстракционную фосфорную кислоту при Т:Ж = 1:10, температуре 90°C и продолжительности перемешивания 25-30 мин.

§ 2.2. Извлечение цинка из цинкового возгона промывной серной, термической и экстракционной фосфорной кислотами

Вовлечение микроэлементсодержащих вторичных продуктов цветной металлургии и утилизация отходов химической промышленности, использование их в виде относительно дешевого микроэлементсодержащего сырья даст значительное снижение затрат на компоненты микроудобрений, повысит качество продукции, а главное - снизит себестоимость готовой продукции [108 - 116].

С целью использования промывной серной кислоты (8% H_2SO_4)(АО АГМК), являющейся бросовым продуктом цветной металлургии, проведены исследования по применению её для извлечения цинка из цинкового возгона.

Влияние соотношения твердой и жидкой фаз на степень извлечения микроэлемента из цинкового возгона промывной серной и экстракционной фосфорной кислотами изучено при комнатной температуре и времени взаимодействия 30 мин.

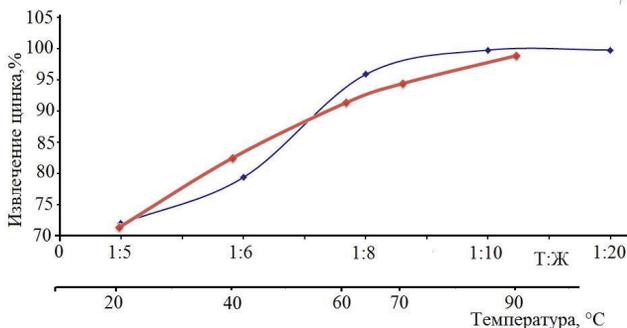


Рис. 2.5. Влияние Т:Ж и температуры на степень извлечения цинка из цинкового возгона промывной кислотой сернокислотного производства АГМК

Выявлено, что с увеличением нормы серной кислоты степень перехода металла в раствор повышается. При изменении Т:Ж от 1:5 до 1:10 извлечение возрастает с 72 до 99,8% (табл. 2.4, рис.2.5).

На рисунке 2.5 изображены кривые зависимости степени перехода цинка из цинкового возгона в растворы промывной серной кислоты от Т : Ж и времени перемешивания. Как видно из полученных результатов, увеличение продолжительности взаимодействия незначительно влияет на процесс извлечения. Так, например, через 5 и 15 мин степень извлечения в серную кислоту составляет 70,0 и 70,9%, тогда как через 60 и 120 мин эти показатели равны, соответственно, 73,2 и 76,3%.

Таблица 2.4

Влияние различных факторов на степень извлечения цинка из цинкового возгона промывной кислотой сернокислотного производства АО АГМК

Факторы	Степень извлечения цинка, %	Условия проведения Опыта
Влияние Т:Ж		
1:5	72,0	Продолжительность 30 мин., температура 20-22°C
1:6	79,4	
1:8	95,9	
1:10	99,8	
1:20	99,8	
Влияние продолжительности взаимодействия, мин		
5	70,0	Т:Ж = 1:5 температура 20-22°C
15	70,9	
30	72,0	
60	73,2	
120	76,3	
Влияние температуры, °С		
20	72,0	Продолжительность взаимодействия 30 мин, Т:Ж=1:5
40	83,2	
60	92,1	
70	95,2	
90	99,7	

Существенное влияние на извлечение цинка кислотой оказывает температура процесса. Так, при Т:Ж = 1:5 и времени 30 мин сбросную

серную кислоту при 40°C извлекается 83,2% цинка. В этих же условиях, но при 90°C извлекается 99,7%.

Проведены исследования по растворимости основного компонента цинкового возгона - оксида цинка - в растворах термической фосфорной кислоты. Влияние соотношения Т:Ж на растворимость оксида цинка в термической фосфорной кислоте (18,1% P_2O_5) изучено при температуре 20-22°C и продолжительности взаимодействия, 30 мин.

Ниже приведены данные по извлечению цинка в 18,1% по P_2O_5 термическую фосфорную кислоту при 20-22°C и продолжительности взаимодействия 30 мин.

Т:Ж	Степень извлечения цинка, %
1:3	18,9
1:5	21,9
1:6	30,8
1:8	55,7
1:10	80,3
1:20	88,4

Анализ полученных данных показывает, что с увеличением нормы фосфорной кислоты степень перехода цинка в раствор повышается. Так, при Т:Ж = 1:10 и концентрации кислоты 18,1% P_2O_5 степень извлечения цинка из оксида составляет 80,3%, тогда как при Т:Ж = 1:5 этот показатель равен 21,9%.

При концентрации кислоты 30% оксид цинка при этих соотношениях растворяется полностью. Малая растворимость оксида цинка в 18,1% P_2O_5 кислоте при соотношениях Т:Ж = 1:(5-8) объясняется недостаточной нормой фосфорной кислоты на растворение. Влияние продолжительности процесса на растворение оксида цинка в термической фосфорной кислоте (18,1% P_2O_5) изучено при Т:Ж = 1:10.

Время, мин	Извлечение цинка, %
5	30,1
15	40,4
30	80,3
60	85,2
120	87,9

Как видно из приведенных результатов, время взаимодействия оказывает существенное влияние на процесс извлечения цинка. Увеличение продолжительности процесса от 15 до 120 мин повышает степень извлечения от 40,4 до 87,9%. В этих же условиях при концентрации кислоты 30%, степень перехода цинка в раствор составляет 99,2%.

Проведены исследования по растворимости цинкового возгона в экстракционной фосфорной кислоте (табл. 2.5. рис.2.5. и 2.6.). Установлено, что повышение температуры от 20 до 90°C при Т:Ж = 1:10 повышает степень перехода микроэлемента с 75% до 96,2%.

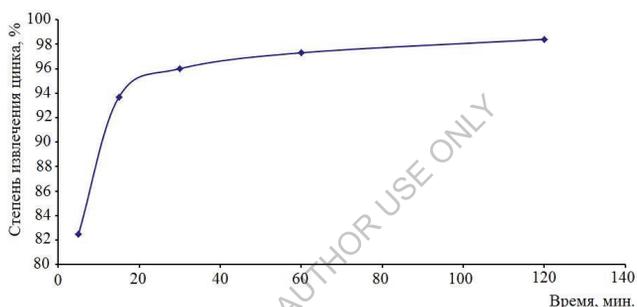


Рис. 2.6. Влияние продолжительности на извлечения цинка из цинкового возгона экстракционной фосфорной кислотой (Т:Ж=1:10, температура 90°C).

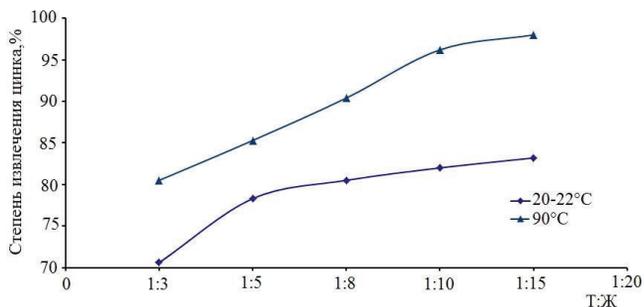


Рис. 2.7. Влияние соотношение Т:Ж на степень извлечения цинка из цинкового возгона 22,5% по P₂O₅ экстракционной фосфорной кислотой

Существенное влияние на извлечение цинка оказывают Т:Ж и продолжительность взаимодействия. С изменением Т:Ж от 1:3 до 1:15 при 90°С степень перехода микроэлемента в экстракционную фосфорную кислоту повышается с 80,5% до 98% [117].

Таблица 2.5

Влияние различных факторов на степень извлечения цинка из цинкового возгона 22,5% по P₂O₅ экстракционной фосфорной кислотой

Факторы	Степень извлечения цинка, %	Условия проведения опыта
Влияние Т:Ж		
1:3	70,6	Температура 20-22°С, продолжительность 30 мин
1:5	78,3	
1:8	80,5	
1:10	82,0	
1:15	83,2	
1:3	80,5	Температура 90°С, продолжительность 30 мин
1:5	85,3	
1:8	90,4	
1:10	96,2	
1:15	98,0	
Влияние продолжительности взаимодействия, мин		
5	82,5	Температура 90°С Т:Ж = 1:10
15	93,7	
30	96,0	
60	97,3	
120	98,4	

На основании проведенных исследований можно заключить, что оксид цинка и цинковый возгон хорошо растворяются в термической и экстракционной фосфорной кислоте. Анализируя полученные результаты оксид цинка и цинковый возгон можно рекомендовать для производства цинксодержащего аммофоса.

§ 2.3. Извлечение меди и цинка из катализаторов ГИАП-10, НТК-4 и цинкацетатного катализатора экстракционной фосфорной кислотой и нитратно-фосфатным раствором

Медь и цинк в катализаторах ГИАП-10 и НТК-4, в основном находятся в виде оксидной формы. Принимая во внимание то, что исследования по извлечению микроэлементов из этих катализаторов растворами кислот были проведены ранее [117], мы ограничились лишь тем, что провели исследования по определению степени извлечения меди и цинка из отработанных катализаторов растворами экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) и нитратно-фосфорным раствором (НФР).

Отработанные катализаторы ГИАП-10 и НТК-4 предварительно измельчали и использовали частицы размером менее 1 мм.

Результаты исследований представлены в таблицах. 2.6.- 2.8.

Таблица 2.6

Влияние Т:Ж и продолжительности процесса на степень извлечения цинка из отработанного катализатора ГИАП-10 экстракционной фосфорной кислотой при 25°C

τ, мин	Степень извлечения, %	Характеристика жидкой фазы		
		Концентрация цинка		Плотность раствора, г/см ³
		г/л	%	
Т:Ж=1:5				
15	56,3	97,1	6,99	1,390
45	58,4	101,4	7,21	1,406
105	61,6	105,3	4,46	1,4126
Т:Ж=1:10				
15	71,7	60,2	4,54	1,327
45	71,7	60,2	4,52	1,331
105	71,7	60,2	4,52	1,333
150	71,6	67,4	5,01	1,346
Т:Ж=1:20				
15	64,1	26,7	2,09	1,276
45	70,5	29,6	2,31	1,280
105	70,5	26,6	2,31	1,280
150	72,5	31,7	2,47	1,282

Влияние продолжительности на процесс извлечения микроэлементов из отработанных катализаторов в растворы ЭФК и НФР изучали и при Т:Ж=1:5, 1:10, 1:20 и температуре 25°C. При продолжительности процесса 15 мин и Т:Ж=1:10 в ЭФК переходит 71,7% цинка из катализатора ГИАП-10(рис.2.8), 88,7% из цинкацетатного и 39,3% меди из катализатора НТК-4(рис.2.9), тогда как через 105 мин 71,7%, 88,0% и 54,5%, соответственно.

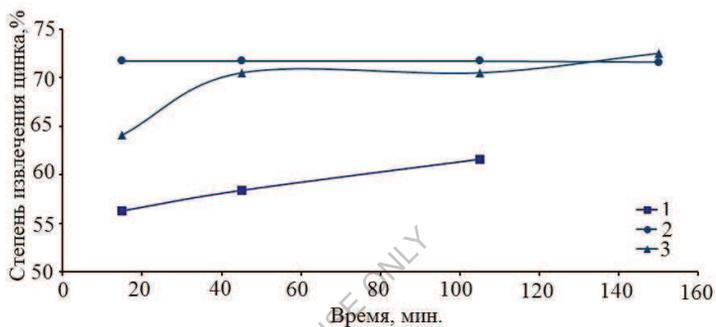


Рис. 2.8. Влияние Т:Ж: 1- Т:Ж=1:5; 2- Т:Ж=1:10; 3-Т:Ж=1:20; и продолжительности процесса на степень извлечения цинка из отработанного катализатора ГИАП-10 экстракционной фосфорной кислотой при 25°C

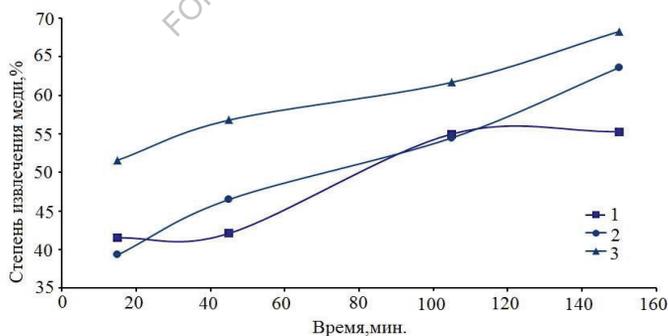


Рис.2.9. Влияние Т:Ж: 1- Т:Ж=1:5; 2- Т:Ж=1:10; 3-Т:Ж=1:20; и продолжительности процесса на степень извлечения меди из отработанного катализатора НТК-4 экстракционной фосфорной кислотой при 25°C

Основная масса микроэлементов из цинксодержащих катализаторов в ЭФК извлекается в первые 15 мин. Дальнейшее увеличение

продолжительности извлечения незначительно сказывается на цинксодержащих катализаторах, тогда как для медьсодержащего катализатора НТК-4, резко повышается (табл. 2.6.- 2.9.).

Таблица 2.7

Влияние Т:Ж и продолжительности процесса на степень извлечения меди из отработанного катализатора НТК-4 экстракционной фосфорной кислотой при 25°C

τ, мин	Степень извлечения, %	Характеристика жидкой фазы		
		Концентрация меди		Плотность раствора, г/см ³
		г/л	%	
Т:Ж=1:5				
15	41,5	46,5	3,54	1,313
45	42,1	47,9	3,63	1,320
105	55,0	60,6	4,57	1,326
150	55,3	61,26	4,61	1,326
Т:Ж=1:10				
15	39,3	21,6	1,70	1,269
45	46,5	26,8	2,09	1,285
105	54,5	31,5	2,43	1,298
150	63,6	43,1	3,23	1,315
Т:Ж=1:20				
15	51,6	13,8	1,10	1,257
45	56,8	15,6	1,24	1,260
105	61,7	16,7	1,32	1,263
150	68,3	18,8	1,49	1,263

С увеличением Т:Ж до 1:20 эти показатели составляет 70,51, 88,0% и 56,8% соответственно. Дальнейшее повышение Т: Ж практически не влияет на степень извлечения микроэлементов.

Существенное влияние соотношение твердой и жидкой фаз оказывает на концентрацию микроэлементов в растворе. Повышение нормы ЭФК в четыре раза снижает концентрацию цинка в растворе со 101,4 г/л до 29,6 г/л в случае катализатора ГИАП-10 и с 47,9 г/л до 15,6 г/л меди в случае катализатора НТК-4.

Таблица 2.8

Влияние Т:Ж и продолжительности процесса на степень извлечения цинка из отработанного цинкацетатного катализатора экстракционной фосфорной кислотой при 25°C

τ, мин	Степень извлечения, %	Характеристика жидкой фазы		
		Концентрация цинка		Плотность раствора, г/см ³
		г/л	%	
Т:Ж=1:5				
15	61,6	9,5	0,76	1,252
45	70,0	10,7	0,85	1,255
105	76,7	11,8	0,94	1,257
150	77,6	12,1	0,96	1,260
Т:Ж=1:10				
15	88,0	6,1	0,49	1,245
45	88,0	6,1	0,49	1,245
105	88,0	6,4	0,51	1,245
150	88,0	6,4	0,51	1,245
Т:Ж=1:20				
15	51,6	3,1	0,25	1,240
45	56,8	3,1	0,25	1,240
105	61,7	3,1	0,25	1,240
150	68,3	3,1	0,25	1,240

Таблица 2.9

Влияние Т:Ж и продолжительности процесса на степень извлечения цинка из отработанного цинкацетатного катализатора нитратно-фосфатным раствором при 25°C

τ, мин	Степень извлечения, %	Характеристика жидкой фазы		
		Концентрация цинка		Плотность раствора, г/см ³
		г/л	%	
Т:Ж=1:5				
15	73,4	11,3	0,94	1,201
45	75,3	11,7	0,97	1,203
105	75,3	11,7	0,97	1,203
150	75,3	11,7	0,97	1,203
Т:Ж=1:10				
15	90,2	6,4	0,54	1,193
45	90,2	6,4	0,54	1,193
105	90,2	6,4	0,54	1,196
Т:Ж=1:20				
15	94,7	3,19	0,27	1,190
45	95,9	3,20	0,27	1,190
105	95,9	3,20	0,27	1,191

Замена ЭФК на НФР позволяет повысить степень перехода цинка из цинкацетатного катализатора на 6-12%, тогда как степень извлечения меди и цинка из отработанных катализаторов ГИАП-10 и НТК-4 резко падает и не превышает 20% (табл. 2.9).

Таким образом, проведенные исследования позволяют принять время извлечения микроэлементов из отработанных промышленных катализаторов 25-30 мин., Т:Ж=1:10, при этом достигаются высокие показатели степени извлечения при сохранении достаточных концентраций меди из цинкацетатного катализатора лучшее всего использовать нитратно-фосфатный раствор и рекомендовать отработанные промышленные катализаторы ГИАП-10, НТК-4 и цинкацетатный для получения аммофоса и нитроаммофоса с добавками микроэлементов меди и цинка.

ГЛАВА III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУЛЬФАТОВ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ С КОМПОНЕНТАМИ ФОСФОРНЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ

§ 3.1. Термодинамика фосфатов меди, цинка, кобальта, никеля и марганца

В основе процессов получения микроэлементсодержащих фосфорных удобрений лежат реакции взаимодействия различных солей микроэлементов с ортофосфорной кислотой и её солями, в результате которых могут образоваться различные соединения фосфатов микроэлементов [118-126].

В литературе недостаточно освещены вопросы теории изучаемых процессов и, весьма мало сведений по их термодинамике. Причиной этого недостатка является крайняя скудность сведений по термодинамике фосфатов микроэлементов. Поэтому мы поставили перед собой цель изучить термодинамические свойства некоторых фосфатов меди, цинка, кобальта, никеля и марганца, а также определить возможность протекания реакций между сульфатными солями микроэлементов и компонентами двойного суперфосфата.

При определении свойств веществ, возможности экспериментальных методов измерения (весьма трудоёмких, нередко сложных по аппаратному оформлению и поэтому дорогих) явно недостаточны [127]. В этой связи значение расчётных методов определения термодинамических характеристик приобретает особое значение.

Стандартную теплоту реакции ΔH можно вычислить по теплотам образования всех соединений, принимающих участие в реакции. Она равна разности алгебраической суммы стандартных теплот образования продуктов реакции ΔH_f° и алгебраической суммы стандартных теплот образования исходных веществ ΔH_f° [128].

Для оценки термодинамических свойств мы применили сравнительные методы расчета, взяв за основу известные, экспериментально найденные значения стандартных теплот образования и энтропии фосфатов кальция

[129-130]. Стандартные теплоты образования мы определяли по методу М.Х. Карапетьянца и "постоянства разностей" [131-136]. М.Х. Карапетьянец на обширном материале показал существование линейной зависимости между теплотами образования в сходных рядах соединений элементов, принадлежащих к одной группе периодической системы. Из описанных им примеров следует, что линейная зависимость может иметь место не только при сопоставлении соединений не однотипных. При этом, если для однотипных соединений прямые располагаются более или менее параллельно и соотношения, выражаемые ими, близки к условию постоянных разностей, то для соединений не однотипных прямые располагаются большей частью под углом (1,5 3,0), что отвечает пропорциональности разностей. Аналитическим выражением всех этих соотношений в общем случае являются равенства вида:

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ + \lambda \quad (3.1)$$

В основу метода "постоянства разностей" положен принцип аддитивности, построенный на допущении постоянства разностей значений энтропии (или другого рассматриваемого свойства) для однотипных соединений двух аналогичных рядов. Так, для двух рядов соединений вида AX, AY, AZ, ... и BX, BY, BZ, ... в простейших случаях значения энтропии при одинаковой температуре приблизительно могут быть связаны между собой равенствами.

$$S^\circ_{ax} - S^\circ_{bx} = S^\circ_{ay} - S^\circ_{by} = S^\circ_{az} - S^\circ_{bz} = \dots = \text{Const}, \quad (3.2)$$

которые на языке аддитивных схем означают, что разности между инкрементами энтропии, относящиеся к элементам А и В, являются одинаковыми как для соединений этих элементов с элементами X, так и для соединений их с элементом У и Z.

В более общем случае такие разности обычно не очень сильно различаются, причем часто можно допустить, что эти разности для двух аналогичных рядов соединений пропорциональны между собой. Л.А. Жаркова и Я.И. Герасимов, пользуясь методом М.Х. Карапетьянца,

обнаружили взаимосвязь термодинамических характеристик (ΔH°_{298} и ΔZ°_{298}) различных соединений стронция и бария, цинка и кадмия, кобальта и никеля, железа и марганца, которая для каждой пары катионов графически выражается прямой линией [132]. Такую же взаимосвязь стандартных теплот образования И.М. Селиванова обнаружила для соединений калия и рубидия, Б.М. Беглов - для соединений аммония, калия, рубидия, цезия, натрия, а также кальция и магния [134-138].

Для определения неизвестных значений энтальпий фосфатов мы сопоставили энтальпии целого ряда соединений кальция с энтальпиями соединений меди, цинка, кобальта, никеля и марганца с одним и тем же анионом [139-141]. На рисунках 3.1-3.3 показана зависимость между стандартными теплотой образования солей меди, цинка, кобальта, никеля, марганца и кальция.

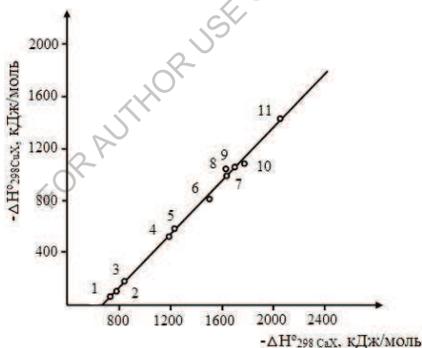


Рис. 3.1. Сравнение стандартных теплот образования кристаллических соединений меди и кальция (M = Cu или Ca): 1- $M(\text{ClO}_3)_2$, 2- $M(\text{ClO}_4)_2$, 3- $M\text{Cl}_2$, 4- $M\text{SeO}_4$, 5- $M\text{SO}_3$, 6- $M\text{SO}_4$, 7- $M\text{MoO}_4$, 8- $M\text{Fe}_2\text{O}_4$, 9- $M\text{SeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10- $M\text{WO}_4$, 11- $M(\text{HCO}_3)_2$.

Они отвечают прямым линиям и описываются следующими уравнениями:

$$\Delta H^{\circ}_{298} \text{ CuX} = 4,300 \Delta H^{\circ}_{298} \text{ CaX} - 655,364 \quad (3.3)$$

$$\Delta H^{\circ}_{298} \text{ ZnX} = 4,271 \Delta H^{\circ}_{298} \text{ CaX} - 432,413 \quad (3.4)$$

$$\Delta H^{\circ}_{298} \text{ CoX} = 4,057 \Delta H^{\circ}_{298} \text{ CaX} - 450,973 \quad (3.5)$$

$$\Delta H^{\circ}_{298} \text{ NiX} = 0,9615 \Delta H^{\circ}_{298} \text{ CaX} - 438,3147 \quad (3.6)$$

$$\Delta H^{\circ}_{298} \text{ MnX} = 0,9723 \Delta H^{\circ}_{298} \text{ CaX} - 275,8375 \quad (3.7)$$

Пользуясь полученными соотношениями и литературными данными для стандартных теплот образования фосфатов кальция, мы рассчитали ΔH°_{298} аналогичных фосфатов меди, цинка, кобальта, никеля и марганца (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Результаты расчета энтальпии фосфатов меди, цинка, кобальта, никеля и марганца

Соединение	ΔH°_{298} , кДж/моль	
	По методу Карапетьянца	По методу "постоянства" разностей
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	2554,79	2492,40
CuHPO_4	1233,98	1197,84
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	3597,59	3504,77
$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	2780,25	2711,29
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	2746,58	2703,00
ZnHPO_4	1426,11	1408,44
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	3779,17	3715,37
$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	2969,82	2921,88
$\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	2569,06	2631,82
CoHPO_4	1314,66	1337,26
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	3550,07	3644,19
$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	2781,17	2850,71
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	2558,35	2635,42
$\text{Ni}(\text{HPO}_4)$	1313,63	1340,87
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	3531,74	3647,79
$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$	2768,81	2854,31
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	1574,49	2809,47
MnHPO_4	1495,79	1514,91
$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$	3738,81	3821,84
$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	2967,31	3028,35

В таблице приведены также значения стандартных теплот образования фосфатов металлов, полученные нами по методу "постоянства разностей" Данные полученные двумя методами, близкими между собой и хорошо согласуются с экспериментально найденными значениями для пирофосфата

цинка (2908 кДж/моль). Разница между экспериментально найденным значением и рассчитанным по методу "постоянства разностей" составляют менее 0,5%.

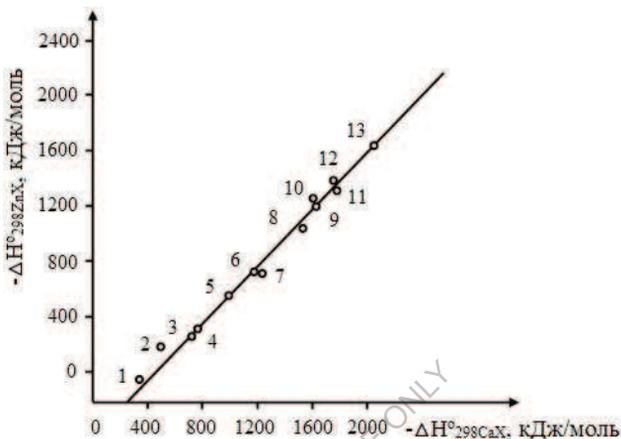


Рис. 3.2. Сравнение стандартных теплот образования кристаллических соединений цинка и кальция (M=Zn или Ca): 1-M(CNS)₂, 2-MS, 3-M(ClO₃)₂, 4-M(ClO₄)₂, 5-M(NO₃)₂, 6-MSeO₄, 7-MSO₄, 8-MSO₄, 9-MMoO₄, 10-MFe₂O₄, 11-MWO₄, 12-MNiO₃, 13-M(HCO₃)₂.

Для расчета энтропии фосфатов меди, цинка, кобальта, никеля и марганца мы воспользовались принципом Бергло [142], согласно которому мерой химического сродства является теплота реакции. Это положение справедливо только в том случае, когда изменение термодинамического потенциала равно теплоте реакции.

Изменение термодинамического потенциала при протекании химической реакции определяется уравнением $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, где ΔH и ΔS – тепловой эффект и изменение энтропии реакции, T – температура процесса.

При соблюдении принципа Бергло прирост энтропии реакции равен нулю. Область применения принципа Бергло обычно ограничивают реакциями между твердыми веществами, так как в этом случае ΔS или равно нулю, или если отличается от нуля, то гораздо меньше, чем в случае участия в химических процессах газообразных веществ.

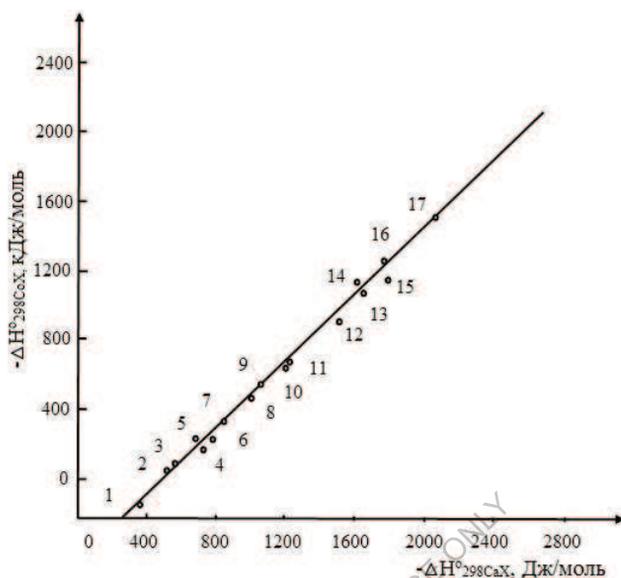


Рис. 3. 3. Сравнение стандартных теплот образования кристаллических соединений кобальта и кальция (M - Co или Ca): 1- $M(CNS)_2$, 2-MS, 3- MI_2 , 4- $M(CIO_3)_2$, 5-MO, 6- $M(CIO_4)_2$, 7- MCl_2 , 8- $M(NO_3)_2$, 9- $M(OH)_2$, 10- $MSeO_4$, 11- MSO_3 , 12- MSO_4 , 13- $MMoO_4$, 15- MWO_4 , 16- $MTiO_3$, 17- $M(HCO_3)_2$.

Однако, даже при взаимодействии твердых веществ принцип Бергто выполняется далеко не всегда точно. Только для определенных классов химических реакций между твердыми веществами он вполне оправдывается. Если ионное соединение взаимодействует с элементами, относящимися к той же подгруппе периодической системы Д.И. Менделеева, что и элемент, образующий положительно заряженный ион, то энтропия реакции в этом случае должна равняться нулю. В качестве примера приводим расчет энтропии для однозамещенного фосфата меди (табл.3.2). Аналогичным образом, а также методом М.Х. Карапетянца и системы ионных энтропийных инкрементов Келли найдены стандартные энтропии фосфатов меди, цинка, кобальта, никеля и марганца [127-131].

Таблица 3.2

Расчет энтропии однозамещенного ортофосфата меди

№ Пп	Уравнение реакции	Искомая энтропия соединения X, Дж/моль-град
1.	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = \text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 189,66 67,83 X 67,83	189,66
2.	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CuSO}_4 = \text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4$ 189,66 113,46 X 106,76	196,36
3.	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CuCl}_2 = \text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaCl}_2$ 189,66 113,04 X 115,39	187,32
4.	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CuS} = \text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaS}$ 189,66 66,37 X 56,52	199,71
5.	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CuO} = \text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaO}$ 189,66 42,71 X 39,78	192,59
6.	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CuFe}_2\text{O}_4 = \text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaFe}_2\text{O}_4$ 189,66 141,10 X 145,28	185,48
7.	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CuMoO}_4 = \text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaMoO}_4$ 189,66 141,51 X 122,67	208,50
8.	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CuWO}_4 = \text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaWO}_4$ 189,66 149,89 X 151,14	188,41
9.	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CuSeO}_4 = \text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSeO}_4$ 189,66 69,50 X 63,22	195,94
10.	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 189,66 258,74 X 249,41	199,00
	В среднем	194,31

Метод М.Х.Карапетьянца дает следующую взаимосвязь между энтропиями кристаллических соединений кальция и соединений меди, цинка, кобальта, никеля и марганца (рис. 3.4-3.6).

$$S_{298}^{\circ}\text{CuX} = 3,517 S_{298}^{\circ}\text{CaX} + 25,202 \quad (3.8)$$

$$S_{298}^{\circ}\text{ZnX} = 3,852 S_{298}^{\circ}\text{CaX} + 11,639 \quad (3.9)$$

$$S_{298}^{\circ}\text{CoX} = 3,643 S_{298}^{\circ}\text{CaX} + 17,208 \quad (3.10)$$

$$S_{298}^{\circ}\text{NiX} = 1,0826 S_{298}^{\circ}\text{CaX} + 12,0711 \quad (3.11)$$

$$S_{298}^{\circ}\text{MnX} = 1,0826 S_{298}^{\circ}\text{CaX} + 14,2925 \quad (3.12)$$

В.А.Киреев, показал, что при сопоставлении энтропии аналогичных соединений натрия и магния, отнесенной к 2 г/экв соединения разность S_{298}°

колеблется в пределах 45,39-70,34 Дж/моль·град. Согласно данным по энтропийным инкрементам Келли, эта разность должна равняться

$$\Delta = J_{\text{SNa}^+} - J_{\text{SMg}^{++}} = 2 \cdot 40,19 - 24,70 = 55,68 \text{ Дж/моль-град}$$

Взяв за основу это, мы на основе энтропии фосфатов кальция рассчитали S°_{298} фосфатов меди, цинка, кобальта, никеля и марганца по уравнениям

$$S^{\circ}_{298}\text{CuX} = S^{\circ}_{298}\text{CaX} + 3,768 \quad (3.13)$$

$$S^{\circ}_{298}\text{ZnX} = S^{\circ}_{298}\text{CaX} + 1,675 \quad (3.14)$$

$$S^{\circ}_{298}\text{CoX} = S^{\circ}_{298}\text{CaX} + 4,605 \quad (3.15)$$

$$S^{\circ}_{298}\text{NiX} = S^{\circ}_{298}\text{CaX} + 5,862 \quad (3.16)$$

$$S^{\circ}_{298}\text{MnX} = S^{\circ}_{298}\text{CaX} + 11,304 \quad (3.17)$$

Результаты расчета энтропии фосфатов выше указанными способами приведены в таблице 3.3.

Как видно, данные, полученные независимыми методами, хорошо совпадают между собой, особенно значения S°_{298} найденные по инкрементам Келли и принципу Бергло.

Метод Карапетьянца дает несколько заниженные результаты энтропии. Как видно из рисунков 3.4 – 3.6 разброс точек вокруг прямых значительный, поэтому точность уравнений 3.8 – 3.12, а следовательно и полученных значений энтропии по этому методу, низкая.

Экспериментальное исследование теплоемкости фосфатов меди, цинка и кобальта, никеля и марганца ранее не проводилось. Б.С. Коганом получены уравнения для вычисления теплоемкости фосфатов калия и фосфорных кислот при повышенных температурах с помощью метода И.Л. Ландия [135-136].

Этим же методом Б.М.Бегловым рассчитаны высокотемпературные теплоемкости конденсированных фосфатов аммония, лития, рубидия и цезия [145-146].

Таблица 3.3

Результаты расчета энтропии фосфатов меди, цинка и кобальта

Соединение	ΔS°_{298} , Дж/моль·град		
	По принципу Бергло	По методу Кара-петьянца	По инкриментам Келли
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	194,31	183,59	193,43
CuHPO_4	117,48	118,28	115,22
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	247,15	226,59	244,93
$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	195,48	183,38	193,22
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	193,14	186,52	191,34
ZnHPO_4	114,84	114,38	113,13
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	244,55	234,00	242,83
$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	192,89	186,31	191,13
$\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	191,76	182,59	194,27
CoHPO_4	113,53	114,38	116,06
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	240,25	227,51	245,77
$\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$	191,55	182,42	194,02
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	179,20	194,75	185,18
NiHPO_4	99,60	108,59	105,59
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	230,98	249,01	255,30
$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$	177,39	192,8	183,39
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	181,33	203,25	202,35
MnHPO_4	101,74	124,53	122,76
$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$	233,12	252,82	252,47
$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	179,53	201,47	200,54

Мы также воспользовались этим методом, позволяющим рассчитывать высокотемпературные теплоемкости веществ по величине их стандартной энтропии [147- 148].

Схемы расчета для различных групп фосфатов были различными

вследствие специфичности метода и индивидуальных характеристик соединений.

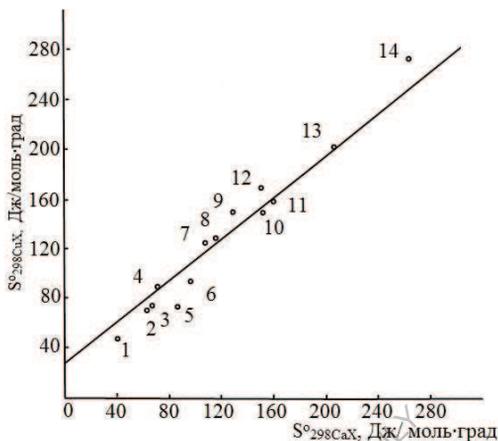


Рис. 3. 4. Сравнение стандартных энтропий кристаллических соединений меди и кальция ($M = \text{Cu}$ или Ca): 1- MO , 2- MS , 3- MSeO_4 , 4- MF_2 , 5- $\text{M}(\text{OH})_2$, 6- MCO_3 , 7- MCl_2 , 8- MSO_4 , 9- MMoO_4 , 10- MF_2O_4 , 11- MWO_4 , 12- MI_2 , 13- $\text{M}(\text{NO}_3)_2$

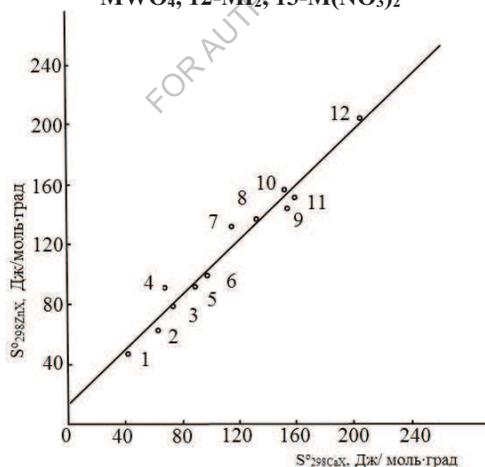


Рис. 3. 5. Сравнение стандартных энтропий кристаллических соединений цинка и кальция ($M = \text{Zn}$ или Co): 1- MO , 2- MS , 3- MF_2 , 4- MSeO_4 , 5- $\text{M}(\text{OH})_2$, 6- MCO_3 , 7- MSO_4 , 8- MMoO_4 , 9- MF_2O_4 , 10- MI_2 , 11- MWO_4 , 12- $\text{M}(\text{NO}_3)_2$.

Зависимость теплоемкости от температуры для кислых фосфатов меди, цинка и кобальта определена по правилу 4, как для "сложных кислородных соединений, содержащих газообразные окислы (H₂O) и не имеющих полиморфных превращений" [144].

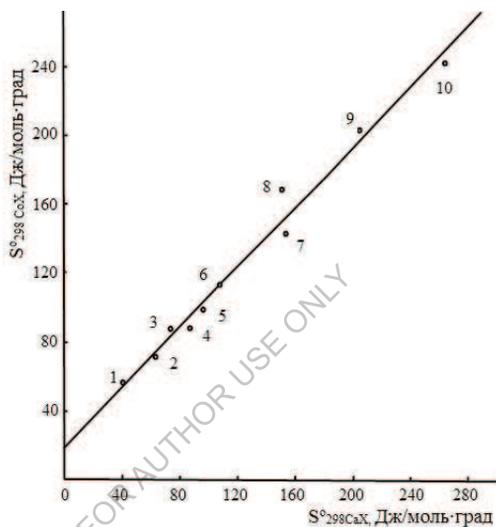


Рис. 3. 6. Сравнение стандартных энтропии кристаллических соединений кобальта и кальция (M=Co или Ca): 1- MO, 2-MS, 3-MF₂, 4- M(OH)₂, 5-MCO₃, 6-MCl₂, 7-MF₂O₄, 8-MI₂, 9-M(NO₃)₂, 10-MSeO₃·2H₂O

Учитывалось также, что они относятся к неорганическим соединениям водорода. Порядок расчета следующий:

1. Рассчитываем атомную энтропию и температуру T' по формулам

$$S_{ат} = \frac{S^{\circ}_{298}}{n-0,5h} ; \quad T' = \frac{5070}{S_{ат}} \quad (3.18)$$

где n - число атомов в соединении, h - число атомов водорода.

2. Определяем коэффициенты a, v и K в формулах теплоемкости:

$$a = 507 + \frac{1070}{S_{ат}} ; \quad v = 298 ; \quad K = \frac{a - 298}{T' - 298} \quad (3.19)$$

Находим теплоемкость при трех различных температурах:

$$Cp = 0,94 (n - 0,5h) \left[6,6 - \frac{a}{298} + \frac{6,38}{T_{пл.}} \cdot \left(6,6 - \frac{a}{298}\right)^2 \right] \quad (3.20)$$

$$Cp_{373} = (n - 0,5h) \left[6,6 - \frac{a}{\varepsilon + K(373-\varepsilon)} + \frac{1,24}{T_{пл.}} \cdot \left(6,6 - \frac{a}{298}\right)^2 \cdot 373^{3/2} \cdot 10^{-3} \right] \quad (3.21)$$

$$Cp_T = n \left[5,6 + \frac{1,24}{T_{пл.}} \cdot \left(6,6 - \frac{a}{298}\right)^2 \cdot T^{3/2} \cdot 10^{-3} \right] \quad (3.22)$$

Из-за отсутствия данных о температурах плавления в эти формулы вместо Тпл. подставляем Т'.

3. По полученным трем значениям Ср строим уравнение

$$C^o p = a + bT + cT^2 \quad (3.23)$$

Результаты расчета теплоемкости фосфатов меди, цинка, кобальта, никеля и марганца приведены в таблице 3.4

Таблица 3.4

Температурные зависимости теплоемкости фосфатов меди, цинка, кобальта, никеля и марганца

Соединение	S ^o ₂₉₈ , дж/моль.град	T, °K	C _p ^o ₂₉₈ , дж/моль.град	C ^o p = a + bT + cT ² , дж/моль.град		
				a	b · 10 ²	c · 10 ⁻⁵
Cu(H ₂ PO ₄) ₂	194,31	1410	203,06	246,35	7,62	58,62
CuHPO ₄	117,48	1174	106,35	143,11	1,34	36,22
Cu ₃ (PO ₄) ₂	247,15	1117	186,80	282,23	3,60	31,86
Cu ₂ P ₂ O ₇	195,48	1194	214,45	239,23	2,97	29,94
Zn(H ₂ PO ₄) ₂	193,14	1429	202,31	245,43	7,58	58,36
ZnHPO ₄	114,84	1201	105,76	134,10	2,93	32,95
Zn ₃ (PO ₄) ₂	244,55	1128	257,11	282,19	3,56	31,74
Zn ₂ P ₂ O ₇	192,83	1211	214,36	239,02	2,97	29,77
Co(H ₂ PO ₄) ₂	191,76	1439	201,89	244,84	7,58	58,16
CoHPO ₄	113,55	1215	105,51	133,64	2,93	32,78
Co ₃ (PO ₄) ₂	243,25	1135	257,07	281,86	3,60	31,53
Co ₂ P ₂ O ₇	19,55	1219	214,36	239,11	2,93	29,73
Ni (H ₂ PO ₄) ₂	186,38	1481	193,71	90,72	34,56	11,44
NiHPO ₄	104,59	1319	99,47	35,54	21,45	5,85
Ni ₃ (PO ₄) ₂	238,43	1157	204,00	68,83	49,35	19,86
Ni ₂ P ₂ O ₇	184,53	1265	169,78	59,72	36,93	9,02
Mn(H ₂ PO ₄) ₂	195,64	1410	196,00	92,18	34,84	11,69
MnHPO ₄	116,34	1186	101,56	34,69	22,44	9,25
Mn ₃ (PO ₄) ₂	246,14	1121	205,10	67,86	46,05	20,29
Mn ₂ P ₂ O ₇	193,85	1205	171,39	59,02	37,71	16,39

Высокотемпературные теплоемкости трех замещенных фосфатов и пирофосфатов микроэлементов рассчитывались по правилу 4, как для ионных кислородных соединений, состоящих из твердых окислов, не имеющих полиморфных превращений и подходящих по термическим характеристикам под графу "остальные случаи" [144]. Полученные уравнения справедливы в интервале температур от 298°K до температуры разложения соответствующего фосфата.

Определив значение энтальпии и энтропии фосфатов меди, цинка и кобальта, мы получили возможность провести термодинамический анализ реакций их образования.

Термодинамический анализ позволяет предопределить возможность протекания той или иной реакции и, следовательно, солевой состав конечных продуктов, который из-за многокомпонентности исходных и конечных продуктов чрезвычайно сложен.

Поэтому анализу подвергли реакции взаимодействия сульфатов меди, цинка и кобальта с ортофосфорной кислотой и монокальцийфосфатом т.е., те которые возможны в процессе получения двойного суперфосфата, содержащего микроэлементы.

Для каждой реакции мы находили значения изобарно-изотермического потенциала и по нему судили о возможности той или иной реакции (отрицательное значение ΔG). Термодинамические расчеты возможности образования фосфатов микроэлементов в процессе получения двойного суперфосфата проводили по упрощенной формуле $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ без учета теплоемкостей. Полученные результаты представлены в таблице 3.5.

Термодинамический анализ показал, что сульфатные соли меди, цинка, кобальта, никеля и марганца по-разному ведут себя в реакциях с фосфорной кислотой и монокальцийфосфатом.

Как видно из таблицы 3.5 сульфаты микроэлементов при 25°С не должны взаимодействовать с фосфорной кислотой.

Таблица 3.5

Термодинамические характеристики реакций образования фосфатов микроэлементов

№	Реакции	ΔH_{298}^0 кДж/моль	ΔS_{298}^0 дж /моль·град	ΔG_{298}^0 кДж/моль	ΔG_{353}^0 кДж/моль	T°С
1.	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	18,98	26,21	11,17	9,67	451,15
2.	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{CuHPO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	19,76	42,52	1,45	-0,88	59,31
3.	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = \text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,43	38,89	-12,02	-14,94	-284,06
4.	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = \text{CuHPO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	10,34	55,20	-6,11	-10,26	-85,68
5.	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	22,66	37,99	11,34	9,25	323,47
6.	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{ZnHPO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	25,12	54,28	9,08	6,09	189,79
7.	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	3,25	50,67	-11,85	-14,64	-208,86
8.	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = \text{ZnHPO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	15,84	66,96	-4,11	7,80	-36,44
9.	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	23,66	40,36	11,63	9,431	313,22
10.	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{CoHPO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	5,46	56,67	8,57	5,46	176,27
11.	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = \text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	4,25	53,04	-11,56	-14,47	-192,87
12.	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 = \text{CoHPO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	16,05	69,35	-4,62	-8,43	-41,56

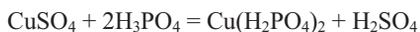
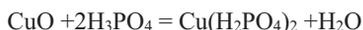
С повышением температуры вероятность протекания реакций увеличивается и начиная с 59,3°C возможно образование только двухзамещенного фосфата меди. Для образования двухзамещенных фосфатов цинка и кобальта необходима более высокая температура [141].

При взаимодействии сульфатов меди, цинка, кобальта, никеля и марганца с монокальцийфосфатом возможно образование и однозамещенных и двухзамещенных фосфатов металлов. Термодинамически более вероятно образование однозамещенных фосфатов меди, цинка, кобальта, никеля и марганца, так как изобарно-изотермический потенциал реакций имеет более отрицательное значение (табл.3.5.).

Таким образом, данные термодинамического анализа свидетельствуют, что при температурных условиях получения двойного суперфосфата наиболее вероятно образование однозамещенных фосфатов меди, цинка, кобальта, никеля и марганца и возможно образование двухзамещенных фосфатов меди, цинка, кобальта, никеля и марганца.

§ 3.2. Влияние pH на состав соединений, образующихся при нейтрализации фосфорнокислых растворов, содержащих микроэлементы

При введении оксида и сульфата меди в термическую фосфорную кислоту протекают реакции с образованием дигидрофосфата меди:



При нейтрализации полученного раствора газообразным аммиаком до pH 1,6 изменение фазового состава раствора не происходит.

При pH 1,6-2 наблюдалось образование твердой фазы нежно-голубого цвета. Химический анализ твердой фазы, полученной при pH 1,6-2, показал отсутствие азота и наличие 35,5-36,2% Cu^{2+} и 54,0-54,5% HPO_4^{2-} , что теоретически соответствует соединению (теоретический состав Cu^{2+} 35,8%, HPO_4^{2-} 54,1%). Результаты химического анализа приведены в таблицах 3.6. и 3.7.

Таблица 3.6

Результаты химического анализа твердой фазы, образующейся в аммофосной пульпе (в фосфорную кислоту введен оксид меди)

рН пульпы	HPO_4^{2-} , %	Cu^{2+} , %	NH_3 , %	Мольное соотношение $\text{HPO}_4^{2-} : \text{CuO} : \text{NH}_3$	Твердая фаза
1,6	54,3	35,9		1 : 1,00	} $[\text{CuHPO}_4]$
1,8	54,0	35,5		1 : 0,99	
2,0	54,5	36,2		1 : 0,99	
2,5	54,0	36,9	2,1	1 : 1,03 : 0,22	} $[\text{CuHPO}_4] + [\text{CuNH}_4\text{PO}_4]$
4,3	52,2	35,7	3,4	1 : 1,03 : 0,37	
5,4	51,6	33,6	4,1	1 : 0,98 : 0,45	
6,0	50,2	33,2	6,2	1 : 1,00 : 0,70	} $[\text{CuNH}_4\text{PO}_4]$
6,3	49,0	32,1	9,0	1 : 0,99 : 1,03	
6,8	49,5	32,0	8,8	1 : 0,98 : 1,00	
7,0	48,7	31,8	8,9	1 : 0,99 : 1,03	

Это указывает на образование при высокой степени нейтрализации медьаммонийфосфата меди (II). По расчету в этом соединении содержится Cu^{2+} 32,7%, NH_3 8,7%, HPO_4^{2-} 49,3%.

Таблица 3.7

Результаты химического анализа твердой фазы, образующейся в аммофосной пульпе (в фосфорную кислоту введен сульфат меди)

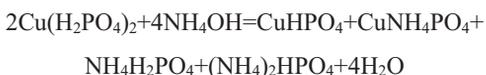
рН пульпы	HPO_4^{2-} , %	Cu^{2+} , %	NH_3 , %	Мольное соотношение $\text{HPO}_4^{2-} : \text{CuO} : \text{NH}_3$	Твердая фаза
1,7	54,5	35,4		1 : 0,98	} $[\text{CuHPO}_4]$
2,0	54,1	35,7		1 : 1,00	
2,7	53,8	35,5	2,8	1 : 1,00 : 0,29	} $[\text{CuHPO}_4] + [\text{CuNH}_4\text{PO}_4]$
4,0	52,0	35,1	3,2	1 : 1,02 : 0,35	
4,5	51,2	34,7	3,9	1 : 1,02 : 0,43	
5,8	50,05	33,2	6,0	1 : 0,99 : 0,67	} $[\text{CuNH}_4\text{PO}_4]$
6,3	49,8	32,5	9,0	1 : 0,98 : 1,02	
6,7	49,3	32,5	8,7	1 : 1,00 : 1,00	
7,1	49,6	32,0	8,9	1 : 0,98 : 1,01	

На основе полученных результатов химического анализа можно составить уравнению химического взаимодействия.

Процесс, происходящий при нейтрализации медьсодержащего фосфорнокислого раствора газообразным аммиаком до pH 1,6-2, можно описать следующим уравнением:



В диапазоне pH 2,5-6,0 химический анализ показал наряду с Cu^{2+} и HPO_4^{2-} также наличие 2,1-6,2% NH_3 , что указывает на совместное осаждение двух солей: гидрофосфата меди и медьаммонийфосфата:



При дальнейшей нейтрализации медьсодержащего фосфорнокислого раствора осадок приобретает интенсивно голубую окраску.

Химический анализ осадка показал следующее содержание в ней компонентов (масс. %): HPO_4^{2-} - 48,7- 49,0%, Cu^{2+} - 31,8-32,1%, NH_3 8,8 – 9,0%. В мольном соотношении это выразится 1:1:1.

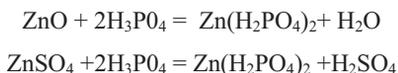
Уравнение реакции, протекающей при pH 6,0, можно представить в следующем виде:



На рисунке 3.7 изображена кривая зависимости концентрации меди в жидкой фазе от pH аммофосной пульпы (введено 1% меди).

Данные рисунка подтверждают тот факт, что при 1,6-2 происходит осаждение гидрофосфата меди (II), при pH 2,5-6 - смесь гидрофосфата и медьаммонийфосфата. Диапазон pH 6,5-7,5 соответствует образованию медьаммонийфосфата меди (II) [149].

При растворении оксида и сульфата цинка в термической фосфорной кислоте протекает реакция с образованием дигидрофосфата цинка:



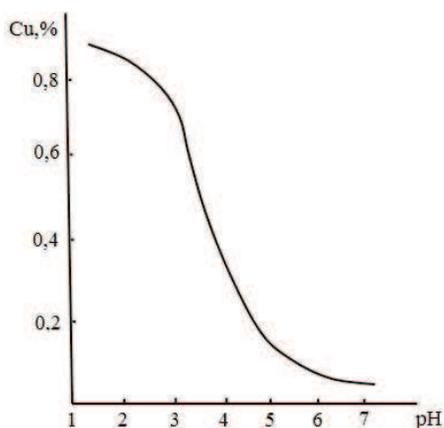


Рис. 3.7. Влияние pH на концентрацию меди в жидкой фазе аммофосной пульпы при 90°C.

При нейтрализации полученного раствора газообразным аммиаком до pH 3,5 образование осадка не наблюдалось. При дальнейшей нейтрализации выпадает осадок белого цвета. Химический анализ твердой фазы, образующейся при нейтрализации фосфорной кислоты, содержащей оксид и сульфат цинка, показал следующее содержание компонентов (табл. 3.8.):

pH	HPO ₄ ²⁻ , %	Zn ²⁺ , %	NH ₃ , %
4,4 - 4,7	53,0 - 53,5	36,4 - 37,0	9,39 - 9,72
5,4 - 5,5	53,9 - 54,1	36,6 - 37,2	9,40 - 9,63

В мольном соотношении это выразилось 1 : 1,0 : 1,03 и 1 : 1,0 : 1,02. Это указывает на образование при pH 3,5-5,8 цинкаммонийфосфата. По расчету в данном соединении содержится, %: Zn²⁺ - 36,7; HPO₄²⁻ - 53,8; NH₃ - 9,5.

На основании проведенных опытов и полученных результатов можно предположить, что при нейтрализации цинксодержащей фосфорной кислоты протекает реакция:



Таблица 3.8.

Результаты химического анализа твердой фазы, образующейся в аммофосной пульпе

рН пульпы	HPO_4^{2-} , %	Zn^{2+} , %	NH_3 , %	Мольное соотношение $\text{HPO}_4^{2-} : \text{ZnO} : \text{NH}_3$	Твердая фаза
Введен оксид цинка					
3,5	52,1	36,1	8,59	1 : 1,02 : 1,03	} $[\text{ZnNH}_4\text{PO}_4]$
3,8	54,1	36,3	9,63	1 : 0,99 : 1,01	
4,0	53,2	37,0	9,63	1 : 1,02 : 1,02	
4,4	53,5	36,4	9,72	1 : 1,00 : 1,03	
5,2	53,6	36,8	9,92	1 : 1,01 : 1,05	
5,4	53,9	36,6	9,63	1 : 1,00 : 1,01	
Введен цинковый возгон					
3,6	53,6	36,0	9,60	1 : 0,99 : 1,01	} $[\text{ZnNH}_4\text{PO}_4]$ + примесь фосфатов железа
4,2	54,0	35,6	9,52	1 : 0,97 : 1,00	
4,5	53,8	36,5	9,70	1 : 1,00 : 1,02	
5,8	54,3	36,8	9,92	1 : 0,94 : 1,03	
Введен оксид цинка					
3,5	52,1	36,1	8,59	1 : 1,02 : 1,03	} $[\text{ZnNH}_4\text{PO}_4]$
4,2	53,4	36,2	9,45	1 : 1,00 : 1,00	
4,7	53,0	37,0	9,39	1 : 1,03 : 1,00	
5,0	53,6	36,9	9,58	1 : 1,01 : 1,01	
5,5	54,1	37,2	9,40	1 : 1,01 : 0,98	
6,0	53,8	36,6	9,52	1 : 0,99 : 1,00	

Как видно из результатов, при введении в фосфорную кислоту оксида и сульфата цинка и нейтрализации раствора газообразным аммиаком до рН 3,5 - 6,0 имеет место образование цинкаммонийфосфата. При введении цинкового возгона твердая фаза представляет собой цинкаммонийфосфат с примесью фосфатов железа.

§ 3.3. Влияние рН на состав соединений, образующихся при аммонизации нитратно-фосфатных растворов, содержащих микроэлементы

Производства нитроаммофоса ведется по непрерывной схеме, путем нейтрализации газообразным аммиаком нитратно – фосфатных растворов с

последующей упаркой их в выпарной батарее, грануляцией и сушкой упаренной пульпы в барабанном грануляторе – сушилке (БГС).

Микроэлементсодержащие удобрения могут быть получены путем введения микроэлемента в начальную или промежуточную стадии производства азотно-фосфорного удобрения. В зависимости от кислотной среды, аниона кислоты, концентрации микроэлемента, места введения добавки возможно существование различных форм микроэлементов. В связи с этим, изучено поведение микроэлементов в НФР в зависимости от pH среды, в нитрофосной пульпе и их взаимодействие с основными компонентами нитроаммофоса. Для этого в реакционную колбу вводили расчетное количество нитратно-фосфатного раствора (смесь азотной и термической ортофосфорной кислот), содержащего 85 г/л P_2O_5 с соотношением $Nn:P_2O_5 = 0,36$, оксид микроэлементов, сульфат меди или цинка. Содержимое реакционной колбы перемешивали до растворения вводимой добавки в нитратно-фосфатном растворе и выдерживали в термостате с работающей мешалкой в течении 15-20 мин. Затем смесь нейтрализовали газообразным аммиаком до появления первых кристаллов или заданного значения pH.

В интервале pH 4,1-7,0 химический анализ показал, наряду с медью и P_2O_5 наличие 1,90-2,14% аммиачного азота, что указывает на совместное оосаждение двух солей гидрофосфата меди и медьаммонийфосфата (табл. 3.9):



При растворении оксида и сульфата цинка в нитратно-фосфатном растворе протекает реакции с образованием дигидроортофосфата цинка по уравнениям:

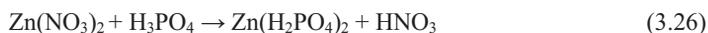


Таблица 3.9

**Химический состав твердой фазы, образующейся при аммонизации
медьсодержащих нитратно-фосфатных растворов**

№ п/п	pH	Cu,%	P ₂ O ₅ ,%	N,%	Мольное соотношения Cu : P ₂ O ₅ : N	Твердая фаза
1	1,2	35,99	41,13	-	1 : 1,0241 : -	} [CuHPO ₄]
2	2,6	35,71	40,94	-	1 : 1,0260 : -	
3	3,1	35,90	40,86	-	1 : 1,0301 : -	
4	4,1	35,31	40,71	-	1 : 1,0318 : -	
5	5,2	31,6	37,87	1,50	1 : 1,0726 : 0,2729	} [CuHPO ₄] + [CuNH ₄ PO ₄]
6	5,4	31,7	37,17	1,99	1 : 1,0498 : 0,2848	
7	6,2	31,2	37,65	1,99	1 : 1,0758 : 0,2894	
8	7,0	30,3	37,13	2,14	1 : 1,0966 : 0,3206	

При нейтрализации полученного раствора газообразным аммиаком образование осадка не наблюдается. При дальнейшей аммонизации выше pH 2,5 выпадает осадок белого цвета. Химический анализ твердой фазы, образующийся при нейтрализации нитратно-фосфатного раствора, содержащего ионы цинка, показал следующее содержание компонентов: цинк – 36,38 – 37,13%; P₂O₅ - 39,42 – 39,90%; N - 7,58 – 8,15%.

Результаты химического анализа представлены в табл. 3.10.

Как видно из таблицы в мольном отношении это выразилось 1: 0,5 : 1. Это указывает на образовании при pH 2,5-7,0 соединения ZnNH₄PO₄. Теоретически в этом соединении содержится 36,66% цинка, 39,80% P₂O₅, 7,85% N.

На основании проведенных исследований и полученных результатов можно предположить, что при нейтрализации цинксодержащих нитратно-фосфатных растворов газообразным аммиаком выше pH 2,5 протекают следующие реакции



Таблица 3.10

**Химический состав твердой фазы, образующийся при взаимодействии
цинксодержащих нитратно-фосфатных растворов**

№ п/п	pH	Zn,%	P ₂ O ₅ ,%	N,%	Мольное соотношения Zn : P ₂ O ₅ : N	Твердая фаза
1	2,5	36,62	39,42	7,58	1 : 0,9916 : 0,9669	} [Zn NH ₄ PO ₄]
2	3,2	36,32	39,83	7,69	1 : 1,0084 : 0,9874	
3	4,0	36,62	39,61	7,87	1 : 0,9962 : 1,0039	
4	5,1	36,50	39,90	7,91	1 : 1,0070 : 1,0124	
5	6,5	36,75	39,78	8,04	1 : 0,9970 : 1,0220	
6	7,0	37,13	39,90	8,15	1 : 0,9900 : 1,0254	

При аммонизации медь-цинк-кобальт-никель-марганецсодержащих растворов с повышением степени нейтрализации растворов последовательно образуются диаквагидрофосфаты микроэлементов и их смеси с моноаква-амингидрофос-фатами и чистые моноакваамингидрофосфаты (табл.3.11).

Таблица 3.11

**Состав соединений, образующихся при аммонизации
микроэлементсодержащих фосфорнокислых и нитратнофосфатных
растворов**

№	pH		Соединение
	H ₃ PO ₄	НФР	
1.	1,7-2,0	1,2-4,1	Cu(H ₂ O)HPO ₄
2.	2,7-5,8	5,2-7,0	Cu(H ₂ O)HPO ₄ +Cu(NH ₃)(H ₂ O)HPO ₄
3.	6,3-7,1	7,0	Cu(NH ₃)(H ₂ O)HPO ₄
4.	3,6-6,0	2,5-7,0	Zn(NH ₃)(H ₂ O)HPO ₄
5.	2,24-3,51	3,51-3,62	Co(H ₂ O)HPO ₄
6.	3,90-4,12	4,79-4,99	Co(H ₂ O)HPO ₄ + Co(NH ₃)(H ₂ O)HPO ₄
7.	4,55-5,9	6,41-6,76	Co(NH ₃)(H ₂ O)HPO ₄
8.	2,94-3,87	3,30-4,76	Ni(H ₂ O)HPO ₄
9.	4,36-4,46	4,89-5,99	Ni(H ₂ O)HPO ₄ + Ni(NH ₃)(H ₂ O)HPO ₄
10.	5,28-7,12	6,48-6,86	Ni(NH ₃)(H ₂ O)PO ₄
11.	3,4-3,8	3,40-4,86	Mn(H ₂ O)HPO ₄
12.	4,2-4,5	5,89-5,99	Mn(H ₂ O)HPO ₄ + n(NH ₃)(H ₂ O)HPO ₄
13.	5,0-6,4	6,48-6,86	Mn(NH ₃)(H ₂ O)HPO ₄

Таким образом, наличие азотной кислоты в нитратно-фосфатных

растворах существенно не влияет на состав соединений микроэлементов – меди и цинка. Медь, в отличие от нейтрализации фосфорнокислых растворов, при высоких рН существует в нитратнофосфатной пульпе в виде смеси гидрофосфата и медьаммонийфосфата. Цинк же образует известное соединение цинкаммонийфосфат, но при более низких рН среды [150].

§ 3.4. Взаимодействие солей меди и цинка с основными компонентами нитроаммофосной пульпы

Среды концентрированных сложных удобрений в настоящее время для подкормки хлопчатника широко применяется нитроаммофос. Одним из экономически выгодных способов повышения эффективности нитроаммофоса является введение в его состав микроэлементов и физиологически активных веществ. При сочетании солей микроэлементов с основными компонентами удобрения в зависимости от места и способа введения могут протекать различные химические взаимодействия с образованием новых соединений, усиливаться, ослабляться или полностью аннулироваться действия отдельных компонентов. До настоящего времени вопросы взаимодействия основных компонентов нитроаммофоса с солями микроэлементов изучены недостаточно.

Данный раздел работы посвящен исследованию поведения ацетата цинка, сульфатов меди и цинка при введения их готовую нитроаммофосную пульпу, состоящую в основном из нитрата, фосфата и сульфата аммония [151].

С этой целью были приготовлены растворы нитрата (45%), фосфата (35%), сульфата (12%) аммония, а также двух и трехкомпонентные их смеси с таким же содержанием солей в растворе и насыщенные растворы сульфата меди (17%) и цинка (35%).

Для изучения взаимодействия сульфата меди с нитратом аммония были приготовлены смеси из растворов сульфата меди и нитрата аммония с содержанием 1, 3, 5 и 10% меди. Растворы выдерживали при температуре 25°C в течении суток. При всех соотношениях выпадают однородные голубые кристаллы. После разделения твердой и жидкой фаз, сушки осадка при

комнатной температуре анализировали на содержание меди, азота, сульфат иона, воды. Результаты химического анализа кристаллизующейся фазы, в зависимости от содержания компонентов представлены в таблице 3.12.

По данным химического анализа твердая фаза содержит 15-15,3% меди, 47,7-48,1% SO_4^{2-} , 7-7,3% N и соответствует соединению $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Изучен состав соединений, образующихся при взаимодействии сульфата цинка с нитратом аммония в растворе при 25°C при различных соотношениях компонентов (табл. 3.12). По данным химического анализа твердая фаза содержит 16,1-16,2% цинка, 45,2-45,4% SO_4^{2-} , 6,7-6,8% азота и соответствует соединению $\text{ZnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (химический состав Zn – 17,4%, N – 7,3%, SO_4^{2-} – 45,0%).

Таблица 3.12

Состав твердой фазы кристаллизующейся в системе $\text{MeSO}_4\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C (Me - Cu, Zn)

№ п/п	Введено Me, %	Состав твердой фазы, %			Твердая фаза
		Me	SO_4^{2-}	N	
$\text{CuSO}_4\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$					
1	3	15,01	47,7	7,03	} $\text{CuSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2	5	15,09	47,9	7,2	
3	10	15,29	48,17	7,3	
$\text{ZnSO}_4\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$					
4	3	16,14	45,1	6,72	} $\text{ZnSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
5	5	16,18	45,2	6,79	
6	10	16,22	45,4	6,81	

Таким образом, при взаимодействии сульфата меди и цинка с нитратом аммония в водных растворах при 25°C имеет место образование соединений общей формулы $\text{MeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

При взаимодействии 12% раствора сульфата аммония и насыщенных растворов сульфатов меди, цинка и ацетата цинка в количестве 1, 3, 5 и 10% в пересчете на элемент при 25 и 80°C выпадали однородные кристаллы $\text{MeSO}_4\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

При введении насыщенных растворов сульфатов меди, цинка и ацетата цинка в 35% раствор однозамещенного фосфата аммония при 25°C наблюдается также образование кристаллической фазы. После отделения твердой фазы ее промывали горячей водой, сушили при комнатной температуре и анализировали на содержание меди, цинка, P₂O₅, азота и воды. Химический анализ выделенных соединений из системы MeSO₄ – NH₄H₂PO₄ – H₂O представлены в таблице 3.13.

Анализ показал наличие 30,34-31,07% меди, 36,91-37,89% P₂O₅, 1,07-1,45% азота и 36,19-36,97% цинка, 39,28-40,08% P₂O₅, 0,64-2,48% азота, что практически соответствует смеси гидрофосфатов и металлоаммоний фосфатов меди и цинка.

Таблица 3.13

**Состав твердой фазы, кристаллизующейся из системы
MeSO₄ – NH₄H₂PO₄ – H₂O (Me – Cu, Zn) при 25°C**

№ п/п	Введено Me, %	Me, %	P ₂ O ₅	N	Мольное	Твердая фаза
					Соотношение Me, %: P ₂ O ₅ : N	
CuSO ₄ – NH ₄ H ₂ PO ₄ – H ₂ O						
1	3	31,07	37,89	1,30	1:0,5458:0,3360	} CuHPO ₄ + CuNH ₄ HPO ₄
2	5	30,82	37,24	1,45	1:0,5406:0,2135	
3	10	30,34	36,91	1,07	1:0,5227:0,1601	
ZnSO ₄ – NH ₄ H ₂ PO ₄ – H ₂ O						
4	3	36,19	39,63	2,48	1:0,5043:0,3201	} ZnHPO ₄ + ZnNH ₄ PO ₄
5	5	36,56	39,28	1,77	1: 0,5024: 0,2262	
6	10	36,97	40,08	0,64	1:0,4992:0,0809	

При взаимодействии дигидрофосфата аммония с ацетатом цинка образуется только моноаквагидрофосфат цинка.

При изучении взаимодействия в системе ZnSO₄ – (NH₄)₂SO₄ – NH₄H₂PO₄ – H₂O при 25 и 80°C в данную фазу выпадают кристаллы по химическому составу соответствующие смеси гидрофосфата меди, медьаммонийфосфата и смеси тетрагидрата фосфата цинка и шенита (табл. 3.13 – 3.15).

Таблица 3.14

**Состав твердой фазы, кристаллизующейся из системы
MeSO₄–(NH₄)₂SO₄–NH₄H₂PO₄–H₂O (Me – Cu, Zn) при 25°C**

№ п/п	Введено Me, %	Me, %	P ₂ O ₅ , %	N, %	Мольное соотношение	Твердая фаза
					Me : P ₂ O ₅ : N	
1	3	31,01	37,04	1,32	1: 0,5400: 0,1932	} CuHPO ₄ + CuNH ₄ PO ₄
2	5	30,87	37,09	1,36	1: 0,5377: 0,2000	
3	3	42,92	32,13	-	1: 0,3448: -	} Zn(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O+ } ZnSO ₄ ·(NH ₄) ₂ SO ₄ ·6H ₂ O
4	5	42,47	32,81	-	1: 0,3558: -	

При исследовании взаимодействия в системе ZnSO₄ – (NH₄)₂SO₄ – NH₄H₂PO₄ – H₂O при 25 и 80°C, в отличие от системы с сульфатом меди в твердую фазу выпадает осадок, содержащий 41,91-42,92% цинка, 30,37-32,81% P₂O₅ в усвояемой форме и водорастворимые кристаллы шенита и соответствующие смеси Zn₃(PO₄)₂·4H₂O+ZnSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂O (табл. 3.14-3.15). Теоретически в тетрагидрате фосфата цинка содержится 42,8% цинка и 31,0% P₂O₅. Ацетат цинка взаимодействует с компонентами системы Zn(CH₃COO)₂ – (NH₄)₂ SO₄ – NH₄H₂PO₄ – H₂O с образованием моноаквагидрофосфата цинка ZnHPO₄·H₂O.

Таблица 3.15

**Состав твердых фаз, кристаллизующихся из систем, включающих
сульфаты меди, цинка и компоненты нитроаммофоса, при 50°C**

№ п/п	Водорастворимая часть			Водонерастворимая часть			
	Me, %	SO ₄ ²⁻ , %	N, %	Me, %	P ₂ O ₅ , %	N, %	
CuSO ₄ – NH ₄ NO ₃ – NH ₄ H ₂ PO ₄ – H ₂ O							
1	5,64	17,26	2,59	95,49	40,14	1,12	} CuSO ₄ ·(NH ₄) ₂ SO ₄ ·H ₂ O+ } CuHPO ₄ + CuNH ₄ PO ₄
CuSO ₄ – (NH ₄) ₂ SO ₄ – NH ₄ H ₂ PO ₄ – H ₂ O							
2	0,20	23,15	3,68	95,61	40,36	0,89	
ZnSO ₄ – NH ₄ NO ₃ – NH ₄ H ₂ PO ₄ – H ₂ O							
3	2,14	6,33	0,93	41,91	30,37	-	} ZnSO ₄ ·(NH ₄) ₂ SO ₄ ·6H ₂ O } + Zn(PO ₄) ₂ ·4H ₂ O
ZnSO ₄ – (NH ₄) ₂ SO ₄ – NH ₄ H ₂ PO ₄ – H ₂ O							
4	4,31	12,75	1,87	42,7	31,05	-	

В системе $\text{CuSO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (табл. 3.15) в твердую фазу выпадает также смесь гидрофосфата меди, медьаммонийфосфата и шенита, а в системе $\text{ZnSO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ в данной фазе обнаружена смесь $\text{ZnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ацетат цинка в этих условиях взаимодействует с образованием моноаквагидрофосфата цинка.

При исследовании взаимодействия в системе $\text{CuSO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ в твердой фазе, промытой водой, обнаружены соли состава 30,41 – 31, 22% меди, 36,38 – 37,43% P_2O_5 1,01 – 1,97% азота, что соответствует смеси $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и CuNH_4PO_4 . (табл. 3.16).

При изучении системы $\text{ZnSO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ в твердой фазе, промытой водой, обнаружено соединение, содержащее 42,53-42,94% Zn, 29,17-30,21% P_2O_5 , что практически соответствует основному фосфату цинка (табл. 3.16).

Таблица 3.16

Состав твердой фазы, кристаллизующейся из системы $\text{MeSO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

№ п/п	Введено Me, %	Me, %	P_2O_5 , %	N, %	Мольное соотношение	Твердая фаза
					Me, % : P_2O_5 : N	
$\text{CuSO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$						
1	3	31,41	36,38	1,97	1 : 0,5363 : 0,2940	} $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CuNH}_4\text{PO}_4$
2	5	30,60	36,71	1,60	1 : 0,5368 : 0,2373	
3	10	31,22	37,43	1,01	1 : 0,5365 : 0,1468	
$\text{ZnSO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$						
4	3	42,94	30,21	-	1 : 0,3241 : -	} $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
5	5	42,61	29,17	-	1 : 0,3153 : -	
6	10	42,53	28,13	-	1 : 0,3036 : -	

Как видно из полученных данных, при введении солей меди и цинка в нитроаммофосную пульпу возможно образование ряда соединений, которые имеют различную растворимость. Сульфат меди может существовать в

основном, в виде шенита, гидрофосфата, а также в виде смеси с моноакваамингидрофосфатом меди.

Сульфат и ацетат цинка могут существовать в виде соединений $ZnHPO_4 \cdot H_2O$, $ZnNH_4PO_4$, $Zn_3(PO_4)_3 \cdot 4H_2O$, $ZnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$.

При отсутствии в смеси фосфат-ионов наиболее предпочтительно образование двойного соединения общей формулы $MeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$.

Для подтверждения результатов химического анализа были сняты некоторые физико-химические характеристики выделенных при изучении систем соединений.

На кривой ДТА $CuSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ обнаружены эндоэффекты при 140, 200, 320, 435, 760, 810°C. Эффекты 140 и 200°C связаны со ступенчатой дегидратацией кристаллизационной воды (рис. 3.8).

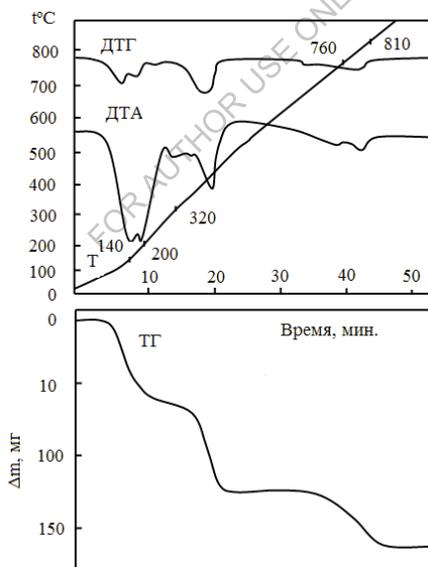


Рис. 3.8. Дериватограмма $CuSO_4 \cdot NH_4(SO_4) \cdot 6H_2O$

Убыль массы соли при 200°C составляет 22,5%, что соответствует удалению из сферы реакции пяти молекул воды.

При 320°C вступает полное обезвоживание кристаллогидрата и частичное разложение двойной соли. Эффект при 435°C обусловлен распадом безводного двойного соединения на составляющие соли и одновременным разложением сульфата аммония на летучие компоненты.

Убыль в весе - 60%. В нагретом до 435°C образце отсутствовал азот и содержится: Cu - 39,6%, SO_4^{2-} - 60%. Это указывает на то, что продукт термообработки представляет собой безводный сульфат меди. В температурном интервале 760-810°C происходит термическая диссоциация сульфата меди. Конечным продуктом являются окись меди и серный ангидрид.

На кривой ДТА $\text{ZnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ обнаружены эндоэффекты при 160, 380, 420, 745°C (рис. 3.9). Отщепление шести молекул воды происходит в интервале температур 100-200°C, что соответствует эндоэффекту на ДТА при 160°C и убыли массы -26,6%, при теоретическом значении 23,3%.

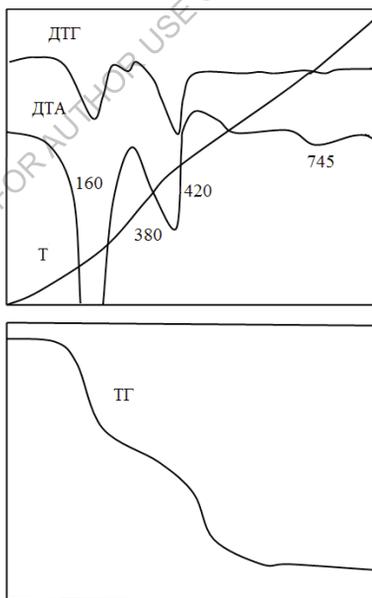


Рис. 3.9. Дериватограмма $\text{ZnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

При дальнейшем нагревании в пределах температур 300–400°C, обезвоженная соль распадается на составляющие компоненты и наступает разложение сульфата аммония на летучие компоненты.

Эндоэффект при 745°C связан с термической диссоциацией $ZnSO_4$. Конечными продуктами диссоциации являются окись цинка и серный ангидрид.

На ИК-спектре $CuSO_4 \cdot NH_4(SO_4) \cdot 6H_2O$ зафиксированы интенсивные полосы в области $1150-1095\text{см}^{-1}$ и $660-620\text{см}^{-1}$, обусловленные валентными колебаниями и деформационными колебаниями сульфат иона (рис. 3.10-1).

Широкая сильно размытая полоса в области $3400-2850\text{ см}^{-1}$ и полоса 1650см^{-1} соответствуют валентными и деформационным колебаниям молекул воды. Полоса поглощения в области $1450-1390\text{ см}^{-1}$ связана с колебанием иона аммония.

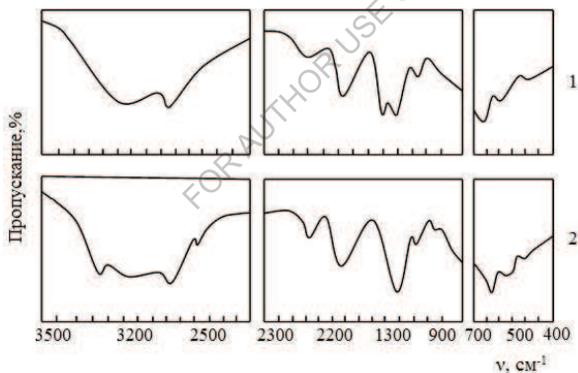


Рис. 3.10. ИК-спектры гексагидратов двойных солей меди $CuSO_4 \cdot NH_4(SO_4) \cdot 6H_2O$ (1) и цинка $ZnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (2).

На рентгенограмме $CuSO_4 \cdot NH_4(SO_4) \cdot 6H_2O$ зафиксированы дифракционные максимумы, Å: 5,25; 4,21; 4,01; 3,70; 3,34; 3,02; 2,39; 1,825; 1,451, которые идентичны указанным в литературе (рис. 3.11-1).

Из данных рентгенофазового анализа следует, что для соединения $ZnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, выделенного из нитроаммофосной пульпы, характерны

дифракционные максимумы: 4,16; 3,74; 3,39; 3,01; 2,77; 2,42; 1,979; 1,897; 1,743; 1,736; 1,681; 1,542 (рис. 3.11-2).

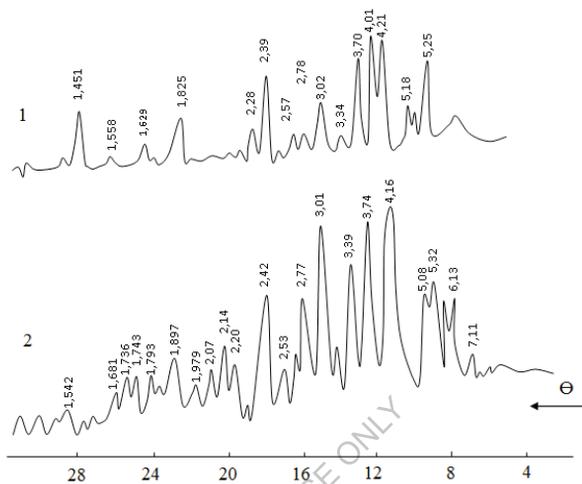


Рис. 3.11. Рентгенограммы гексагидратов двойных солей меди $\text{CuSO}_4 \cdot \text{NH}_4(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1) и цинка $\text{ZnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2).

На кривой ДТА $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ обнаружены эндоэффекты при 150, 200°C (рис. 3.12).

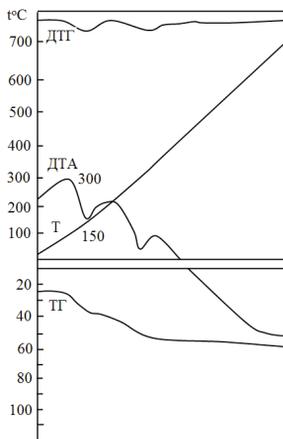


Рис. 3.12. Дериватограмма $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

При 150-300°C потеря в весе составляет 7-14%. Эффекты соответствует потере 2 и 4 молекул кристаллизационной воды, что является отличительным свойством для α -гопепита [152]. На рентгенограмме $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ зафиксированы характерные для этого соединения дифракционные максимумы Å : 9,36; 5,36; 5,20; 5,01; 4,62; 3,45; 3,41; 3,15; 2,62; 2,29; 2,19; 2,10; 1,940; 1,823; 1,785; 1,728; 1,595; 1,570; 1,534; 1,523; 1,520; 1,514; 1,487; 1,449 (рис. 3.13).

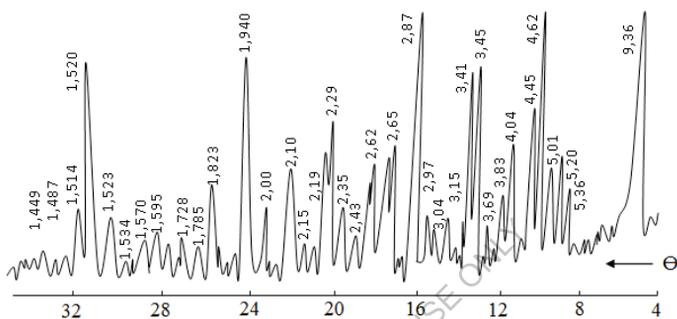


Рис. 3.13. Рентгенограмма $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

§ 3.5. Исследование взаимодействия в системе нитрат аммония – ацетат цинка – вода.

Изучение взаимодействия солей в системе нитрат аммония – ацетат цинка – вода проводили визуально-политермическим методом. При изучении системы использовали дважды перекристаллизованные и высушенные при температуре 60-65°C, до постоянного веса, нитрат аммония квалификации «хч» и двухводный ацетат цинка марки «чда».

Исследование растворимости системы $Zn(CH_3COO)_2 - NH_4NO_3 - H_2O$ проводили с помощью XII внутренних разрезов (рис. 3.14) [153]. Из них 1-3 проведены со стороны $Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ к вершине NH_4NO_3 , а IV-XII от стороны $NH_4NO_3 - H_2O$ к вершине $Zn(CH_3COO)_2$. На основании политермы растворимости бинарных систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы $Zn(CH_3COO)_2 - NH_4NO_3 -$

H_2O от $-20,4^{\circ}C$ до $+70^{\circ}C$, в которой определены поля кристаллизации льда, α -, β -, γ - модификаций нитрата аммония, двухводного ацетата цинка и нового соединения $Zn(CH_3COO)_2 \cdot NH_4NO_3$.

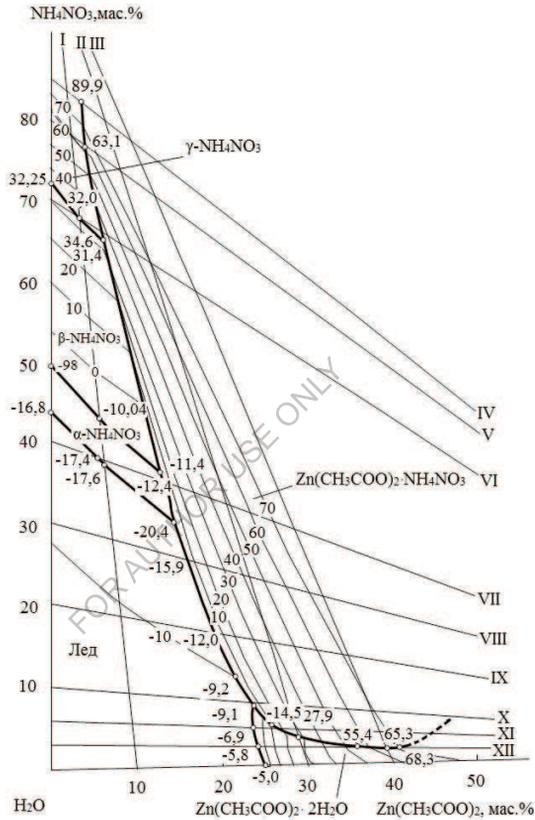


Рис. 3.14. Политерма растворимости системы нитрат – аммония – ацетат цинка – вода.

Указанные поля сходятся в четырех тройных точках (табл. 3.17). На политермической диаграмме состоянии нанесены изотермы растворимости при температурах $-10, 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60$ и $70^{\circ}C$. Из приведенных данных видно, что в системе образуется двойное соединения $Zn(CH_3COO)_2 \cdot NH_4NO_3$, поле кристаллизации которого занимает большую часть политермической

диаграммы растворимости, что указывает на низкую растворимость его по сравнению с другими компонентами системы.

Таблица 3.17

Данные по растворимости в тройной системе $Zn(CH_3COO)_2 - NH_4NO_3 - H_2O$

Состав жидкой фазы, масс.%			t, °C	Твердая фаза
NH_4NO_3	$Zn(CH_3COO)_2$	H_2O		
-	25,0	75,0	-5,0	$Zn(CH_3COO)_2$ + лед
2,2	24,2	73,6	-5,8	$Zn(CH_3COO)_2$ + лед
4,6	23,6	71,8	-6,9	$Zn(CH_3COO)_2$ + лед
7,2	23,5	69,3	-9,1	$Zn(CH_3COO)_2$ + лед + C
42,8	-	57,2	-16,8	Лед + $\alpha - NH_4NO_3$
37,9	5,2	56,9	-17,4	Лед + $\alpha - NH_4NO_3$
37,0	6,2	56,8	-17,6	Лед + $\alpha - NH_4NO_3$
28,8	13,4	57,8	-20,4	Лед + $\alpha - NH_4NO_3$ + C
49,4	-	50,6	-9,8	$\alpha - NH_4NO_3$ + $\beta - NH_4NO_3$
42,7	5,6	51,7	-10,4	$\alpha - NH_4NO_3$ + $\beta - NH_4NO_3$
35,5	12,8	51,7	-11,4	$\alpha - NH_4NO_3$ + $\beta - NH_4NO_3$ + C
72,0	-	28,0	32,5	$\beta - NH_4NO_3$ + $\alpha - NH_4NO_3$
68,0	3,2	28,8	32,0	$\beta - NH_4NO_3$ + $\alpha - NH_4NO_3$
64,6	6,1	29,3	31,4	$\beta - NH_4NO_3$ + $\alpha - NH_4NO_3$ + C
81,9	3,6	14,5	89,9	$\alpha - NH_4NO_3$ + C
76,6	4,2	19,2	63,1	$\alpha - NH_4NO_3$ + C
65,9	5,8	28,3	34,6	$\alpha - NH_4NO_3$ + C
34,8	13,0	52,2	-12,4	$\alpha - NH_4NO_3$ + C
23,2	15,8	61,0	-15,9	лед + C
16,2	19,0	64,8	-12,0	лед + C
7,6	23,2	69,2	-9,2	лед + C
4,4	26,3	69,3	14,5	$Zn(CH_3COO)_2$ + C
3,1	29,0	67,9	27,9	$Zn(CH_3COO)_2$ + C
1,9	35,4	62,7	55,4	$Zn(CH_3COO)_2$ + C
1,5	39,3	59,2	63,3	$Zn(CH_3COO)_2$ + C
1,8	40,4	57,8	68,3	$Zn(CH_3COO)_2$ + C

C – соединение $Zn(CH_3COO)_2 \cdot NH_4NO_3$

Наибольшее поле кристаллизации на диаграмме принадлежит двойному соединению $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, которое выделено и идентифицировано химическим, рентгенофазовым, ИК-спектроскопическим и термогравиметрическими методами анализа (рис. 3.15, 3.16).

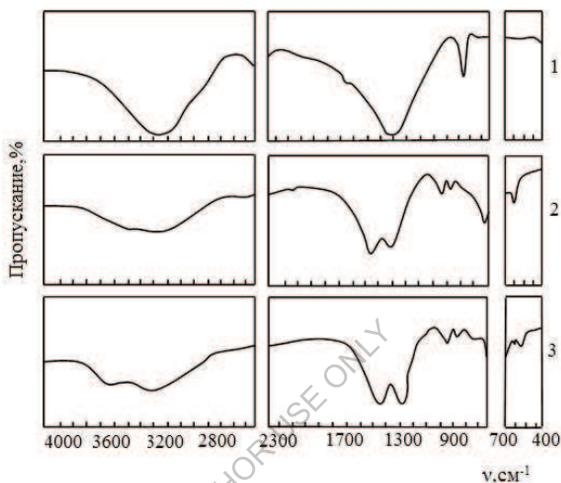


Рис. 3.15. ИК- спектры NH_4NO_3 (1), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ (3).

На ИК-спектре NH_4NO_3 (рис. 3.15-1) имеется широкая, сильно размытая полоса в области $3030 - 3335 \text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным и деформационным колебаниям ионов аммония.

Известно, что для кристаллизационной воды характерны полосы поглощения при $3550 - 3200 \text{ см}^{-1}$ (антисимметричные и симметричные валентные колебания О-Н) и при $1630 - 1600 \text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания НОН) [154]. Следовательно, возможно наложение валентных колебаний О-Н на область колебания N-H, находящихся рядом. На ИК-спектре $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в области $1505-1280 \text{ см}^{-1}$ имеется мультиплет, компоненты которого относятся к деформационным колебаниям CH_3 -, CH - и CH_2 - групп и связи С-О, входящих в структуру карбонильной группы (Рис. 3.15-2). Широкая

полоса в области 3600-2800 см^{-1} соответствует валентным и деформационным колебаниям молекул воды.

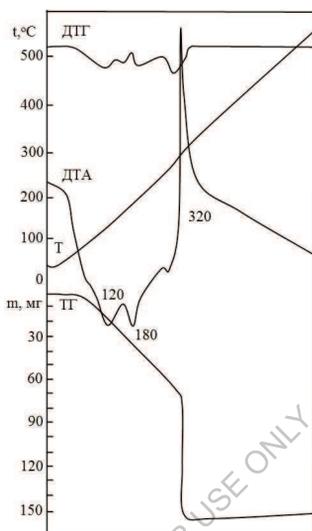


Рис. 3.16. Дериватограмма $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$.

Свободный ион NH_4^+ имеет два ИК-активных колебания: асимметричное валентное $\nu_3(\nu_{\text{as}})$ 3145 см^{-1} и асимметричное деформационное $\nu_4(\delta_{\text{as}})$ 1400 см^{-1} , которые являются трижды вырожденными. С появлением у иона водородной связи ИК-активными становятся также $\nu_2(\nu_s)$ 3040 см^{-1} и $\nu_2(\delta_s)$ 1680 см^{-1} , а вырождение ν_3 и ν_4 снимается. Так, при уменьшении симметрии до C_{3v} , например, за счет образования ионами аммония связи с одним электронодонорным центром, в спектре должно наблюдаться расщепление ν_{as} и δ_{as} на два компонента, а при снижении симметрии до C_{2v} – на три. Все девять колебаний проявляются в спектре иона симметрии C_1 , когда снимается вырождение с ν_1 . Поглощение в области 1700 см^{-1} указывает на наличие NH – связи иона NH_4^+ , в то время как вид расщепления $\delta_{\text{as}}(\nu_4)$ может указывать на ее тип.

Таким образом, надежная идентификация ионов аммония возможна по появлению полос поглощения в области 1400-1500 см^{-1} . Как видно из

приведенных ИК-спектров $Zn(CH_3COO)_2 \cdot NH_4NO_3$ (рис. 3.15) все полосы поглощения, идентичны с указанными данными в литературе [154].

§ 3.6. Физико-химические исследования фосфатов микроэлементов кристаллизующихся в аммофосной и нитроаммофосных пульпах

Для идентификации полученных соединений – гидрофосфата меди (II) и медьаммонийфосфата были проведены исследования с применением современных физико-химических методов анализа.

На кривой ДТА соединения, выделенного при pH 1,8 фиксируются эндозффекты при 140 и 400°C (рис. 3.17).

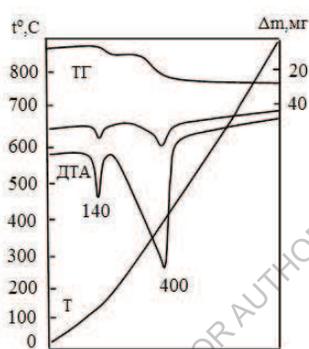


Рис. 3.17. Дериватограмма соединения $CuHPO_4$, образующегося в аммофосной пульпе при pH 1,8.

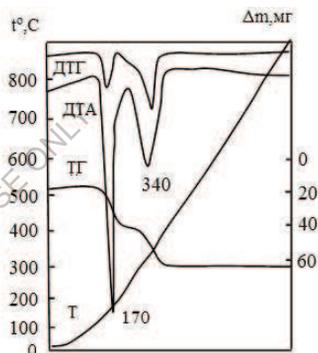


Рис. 3.18 Дериватограмма $Cu(NH_3)HPO_4$, образующегося в аммофосной пульпе при pH 6,58.

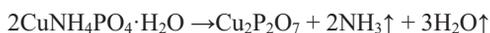
При температуре 140°C происходит удаление кристаллизационной воды. При дальнейшем повышении температуры наблюдается образование пиррофосфата меди, которое сопровождается потерей безводной солью конституционной воды:



На дериватограмме медьаммонийфосфата, выделенного из аммофосной пульпы при pH 6,58, обнаруживаются эндотермические эффекты при 170 и 340°C (рис. 3.18). При 170°C потеря массы вызвана, в основном, высвободившейся водой.

Полное удаление воды и аммиака заканчивается при 500°C. При этом общая потеря массы составляет 22,3%, что соответствует расчетному содержанию воды и аммиака в соединении. Химический анализ соединения, полученного при 500°C, показал наличие меди и фосфора и полное отсутствие азота.

На основании полученных данных процесс, протекающий при дегидратации $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ можно представить следующей схемой:



Для проверки, образцы соединения были выдержаны в изотермических условиях в течение 60 мин при различных температурах с последующим определением потери массы и химического состава. Как видно из таблицы 3.18, полученные результаты подтверждают данные дериватограммы.

Таблица 3.18

Результаты химического анализа продуктов термообработки фосфатов меди, образующихся при нейтрализации фосфорнокислых растворов

Температура, °C	Потеря массы, %	Cu, %	N, %	P ₂ O ₅ , %	H ₂ O, %
Гидрофосфата меди (II)					
20-25	-	35,4	40,3	9,8	-
80-100	0,21	35,6	40,5	9,6	-
150-160	9,2	39,3	44,3	-	-
300-320	10,1	39,7	44,5	-	-
400-420	15,3	42,5	47,0	-	-
500-520	15,6	42,6	47,3	-	-
Медьаммонийфосфат					
20-25	-	32,0	7,4	36,6	9,5
100-110	0,03	32,1	7,4	36,8	9,3
200-210	10,2	36,0	5,5	40,2	3,2
300-320	14,2	40,1	2,3	42,6	-
500-520	22,3	42,2	-	41,3	-

При температуре 200-210°C потеря массы составляет 10,2%. Содержание воды составляет 3,2%, а азота - 5,5%. При 300-320°C азота (2,3%). При температуре 500°C потеря массы составляет 22,3% (по дериватограмме 23,0%, по расчету 22,6%).

Изучены ИК-спектры (рис. 3.19, 3.20) и электронные спектры соединений $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 3. 21).

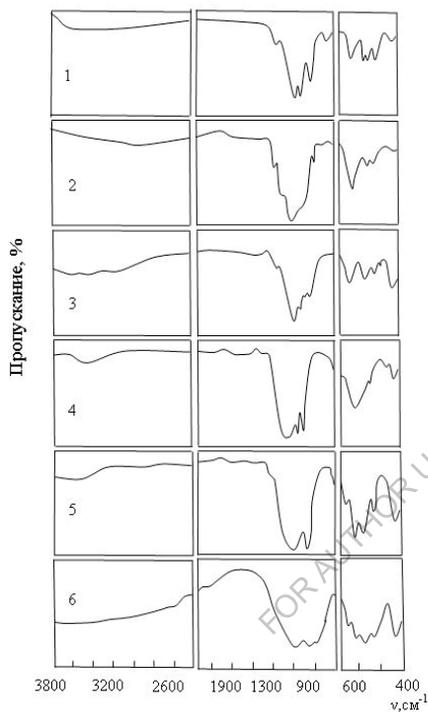


Рис. 3.19. ИК-спектры $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) и продуктов его нагрева: 2- 200°C; 3-300°C; 4-500°C; 5-750°C; 6-900°C.

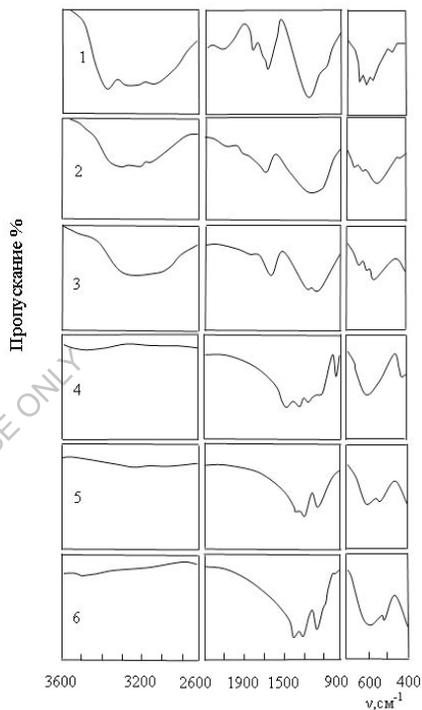


Рис. 3.20 ИК-спектры $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) и продуктов его нагрева: 2- 200°C; 3-300°C; 4-500°C; 5-750°C; 6-900°C.

Следует отметить, что при нейтрализации раствора до pH 6,5-7,5 молекула аммиака входит в состав медьаммонийфосфата с образованием моноквамингидрофосфата меди (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{HPO}_4]$ (в литературе формула этого соединения пишется $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Если реакция идет по этой схеме, то при переходе от электронного спектра $[\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ к спектру соединения

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{HPO}_4]$ должно быть гипсохромное смещение полосы поглощения $\text{Cu}(\text{II})$, которое связано с переходом из основного состояния 4F на 4P уровень. Это обусловлено тем, что в спектрохимическом ряду аммиак расположен левее молекулы воды и имеет большую силу поля, чем вода.

Для подтверждения протекания вышеуказанной реакции изучены спектры отражения в видимой области от 400 до 750 нм. Как видно из рисунка 3.12, максимум для соединения моноаквагидрофосфата меди (II) находится при 698 нм, а для моноакваамингидрофосфата меди (II) при 624 нм.

Таким образом, для второго соединения имеет место гипсохромное смещение максимума на 74 нм, что указывает на вхождение молекулы аммиака в состав моноаквагидрофосфата меди (II) с появлением связи N–Cu и образованием моноакваамингидрофосфата меди (II).

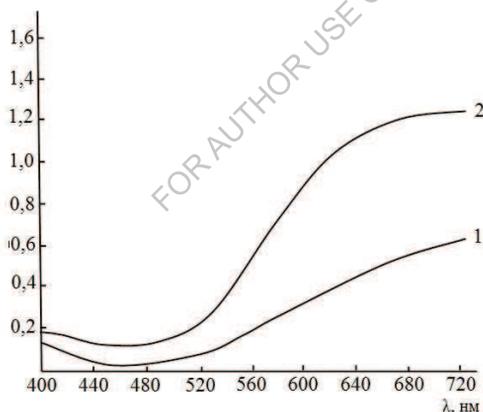


Рис. 3.21 Электронные спектры диффузионного отражения соединений, образующихся в аммофосной пульпе при pH 1,8 (1) и 6,5 (2).

Об этом также свидетельствует отсутствие на ИК-спектре интенсивной широкой полосы при $3100\text{--}2900\text{ см}^{-1}$ характерной для катиона аммония [154].

Следует отметить, что на ИК-спектре $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{HPO}_4]$ имеется полоса 1280 см^{-1} , относящаяся к $\nu\text{ P-O}$ и характерная для соединений,

содержащих Р-ОН группу. Особое внимание необходимо обратить на полосу поглощения валентного колебания N–H связи. ν_{NH} молекулы аммиака и ν_{NH} аммиака комплексных соединений по форме и значению резко отличаются от ν_{NH} катиона аммония.

Эти колебания проявляются в виде дублета со средней интенсивностью при 3350-3220 см^{-1} . ν_{NH} иона аммония твердых образцов имеет широкую интенсивную полосу при 3100-2900 см^{-1} . На ИК-спектре соединения $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{HPO}_4]$ содержится дуплет со средней интенсивностью при 3350-3220 см^{-1} , соответствующий ν_{asNH} и ν_{sNH} соответственно.

Эти факты убедительно свидетельствуют о том, что предложенное микроудобрение имеет состав $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{HPO}_4]$. Представляет интерес выяснить влияние координации азота к меди (II) на параметры связи N–H в соединении $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{HPO}_4]$.

Для этого вычислили следующие параметры N–H связи для координированной аминогруппы: силовую константу f , угол связи θ^0 , межатомное расстояние (r) связи N–H [155-157].

Эти величины находили по уравнениям:

$$f \text{ дина/см} = 2,769 \cdot 10^{-2} (\nu_{\text{as}}^2 + \nu_{\text{s}}^2)$$

$$\sin^2 \frac{\theta^0}{2} = 0,500 + 7,448 \frac{\left(\nu_{\text{as}}^2 - \nu_{\text{s}}^2 \right)}{\left(\nu_{\text{as}}^2 + \nu_{\text{s}}^2 \right)}$$

Межатомное расстояние (r) связи NH [158] рассчитаны по уравнениям Беджера и Дугласа-Кларка:

$$f(r-0,34)^3 = 1,86; f;r^{7,6} = 7,00$$

Значение силовой константы, угла связи и межатомного расстояния приведены в таблице 3.19. Как видно из таблицы 3.19, при координации аммиака в Cu(II) силовая константа N–H связи NH_3 в соединении уменьшается по сравнению с f N–H связи NH_3 от 6,31 до 5,98 Мгн/см , а межатомное

расстояние увеличивается от 1,006-1,014 до 1,018-1,021Å. Эти изменения более ярко выражены у моноаквамингидрофосфата кобальта (II).

Таким образом, вхождение NH_3 в состав соединения привело к изменению параметров связи N–H в координационном соединении.

Это также является одним из доказательств того, что соединение, образующееся при pH 5,8, отвечает формуле $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{HPO}_4]$.

На ИК-спектре моноаквагидрофосфата меди - продукта, выделенного из аммофосной пульпы при pH 1,8 и соли, нагретой до 300°C, обнаруживаются полосы, относящиеся к иону PO_4 и POH (1280 см^{-1}).

Таблица 3.19

Значение некоторых параметров связи N-H

Соединение	$\nu_{\text{as}(\text{NH})}$, см^{-1}	$\nu_{\text{s}(\text{NH}_2)}$, см^{-1}	f_{NH} , Мдн/с м	θ° 	$r_{\text{N-H}}$, Å	
					По формуле Беджера	По формуле Дугласа-Кларка
NH_3	3414	3336	6,31	110°6	1,006	1,014
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{HPO}_4]$	3350	3220	5,98	126°10	1,017	1,021
$[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{HPO}_4]$	3400	3230	6,08	138°48	1,014	1,019

Спектры соединений, нагретых до 500, 750 и 900°C, отличаются от спектров выше приведенных солей: в них появляются полосы, характерные для иона P_2O_7 в области 750 см^{-1} (рис 3.19). Присутствие кристаллизационной воды на ИК-спектре моноаквамингидрофосфата меди (II), выделенного при pH 6,5 и соли, нагретой до 300°C, характеризуются полосами поглощения в области 2600 и 3400 см^{-1} и 1600 см^{-1} (рис. 3.20)[159].

На ИК-спектре образца, нагретого до 300°C, появляется слабая полоса для P_2O_7 при 540 см^{-1} . При температурах 500, 750 и 900°C исчезают полосы, характерные для воды и более четко проявляются полосы для пирофосфата-иона.

Кроме этого были сняты рентгенограммы солей $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{HPO}_4]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{HPO}_4]$ и продуктов нагрева этих солей при температурах 200, 300, 750 и 900°C.

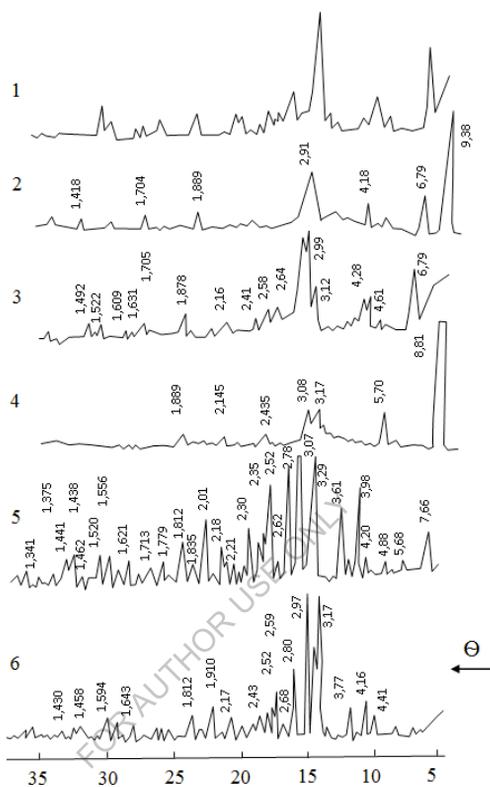


Рис. 3.22. Рентгенограммы соединения $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{HPO}_4]$, выделенного из аммофосной пудры при pH 1,8 (1), и продуктов его нагрева при: 2- 200°C; 3-300°C; 4-500°C; 5-750°C; 6-900°C.

Из результатов анализа следует, что для соединения $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{HPO}_4]$ характерны дифракционные максимумы: 7,06; 4,41; 3,02; 2,70; 1,92; 1,50 Å (рис. 3.22).

Рентгенофазовый анализ прокаленных продуктов свидетельствует о том, что гидрофосфат меди при 300-900°C разлагается с образованием нового соединения - пирофосфата. На прокаленных солях появляются интенсивные максимумы: (300°C) 2,99; (750°C) 3,29; (900°C) 3,17 (рис. 3.22).

Для соединения $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{HPO}_4]$ характерны дифракционные максимумы: 4,21; 3,46; 3,22; 2,92; 2,62; 2,44; 2,08; 1,61; 1,43 Å (рис. 3.23).

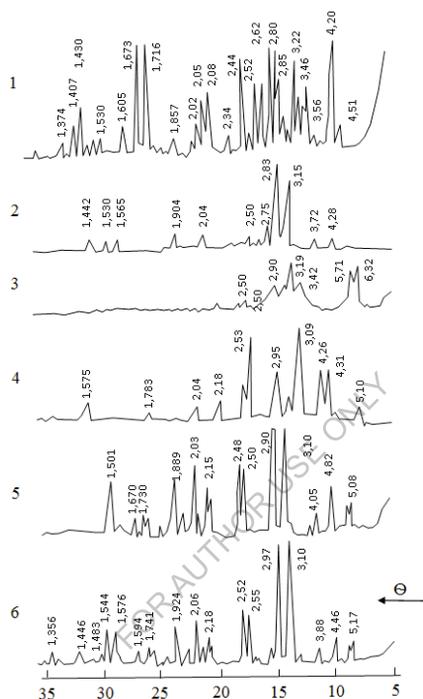


Рис. 3.23. Рентгенограммы соединения $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{HPO}_4]$, выделенного из аммофосной пульпы при pH 6,5 (1) и продуктов его нагрева при: 2-200°C; 3-300°C; 4-500°C; 5-750°C; 6-900°C.

При нагревании моноаквамингидрофосфата до 300-900°C образуется также новое соединения о чем свидетельствуют максимумы нагретого образца до 750°C: 4,32; 3,10; 2,50; 2,03; 1,88; 1,53 Å (рис. 3.23).

Таким образом, существенное влияние на состав образующихся соединений оказывает pH среды. При pH 2,5 – 6 образуется смесь из моноаквагидрофосфата меди (II) и моноаквамингидрофосфата меди (II), а при pH 6,5-7,5 - моноамингидрофосфат меди (II).

Для идентификации соединения, образующегося при нейтрализации цинксодержащих фосфорнокислых растворов, были проведены исследования с применением дериватографического, ИК-спектроскопического и рентгенографического физико-химических методов анализа. Для выяснения природы эффектов на кривой ДТА определены изменения химического состава соединения при прокаливании. Продукты термообработки анализировали на содержание цинка, азота и фосфора. На кривой ДТА соединения, образовавшегося при pH 4,4, фиксируется глубокий эндоэффект при 440°C (рис. 3.24).

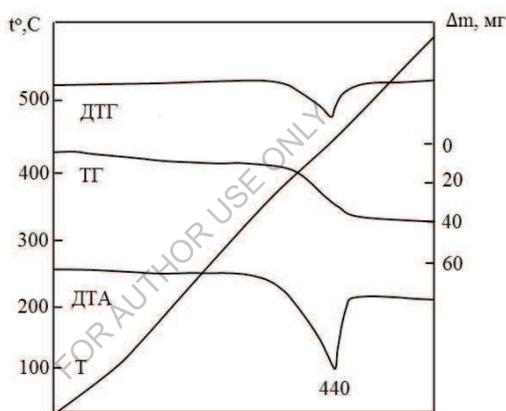


Рис. 3.24. Дериватограмма $Zn(NH_3)HPO_4$ соли, выделенной из аммофосной пульпы при pH 4,4.

Этот эффект связан с одновременным удалением аммиака и конституционной воды, а также кристаллизацией пирофосфата цинка:



Для проверки образцы соединения выдержаны в изотермических условиях в течение 60 мин при различных температурах с последующим определением потери массы и химического состава.

Как видно из таблицы 3.20, полученные данные полностью соответствуют результатам дериватограммы. При температуре 380-400°C

потеря массы 0,92%. Содержание азота составляет 7,7%. При температуре 430-450°C сохраняется некоторое количество азота (1,4%), а при 500°C потеря массы составляет 14,60% (по расчету потеря массы 14,57%).

Таблица 3.20

Результаты химического анализа продуктов термообработки фосфатов цинка, образующихся при нейтрализации фосфорнокислых растворов

Температура, °С	Потеря массы,%	Zn,%	N,%	P ₂ O ₅ ,%
20-25	-	36,4	8,0	39,3
200-220	-	36,8	7,9	39,0
380-400	0,92	37,0	7,7	38,5
430-450	13,7	42,0	1,4	45,3
480-500	14,6	43,3	-	46,4
600-630	14,6	43,1	-	46,7
700-720	14,7	43,3	-	46,8
800-820	14,6	43,0	-	46,5

На ИК-спектре цинкаммонийфосфата цинка проявляются полосы при 1060, 620-580 см⁻¹, относящиеся к ν P–O и характерные для соединений, содержащих P–OH группу (рис. 3.25).

Особое внимание необходимо обратить на полосу поглощения валентного колебания N–H связи ν_{NH} молекулы аммиака и ν_{NH} аммиака комплексных соединений по форме и значению резко отличаются от ν_{NH} катиона аммония (NH₄⁺). Эти колебания обычно проявляются в виде дуплета в области 3200-3050 см⁻¹.

ν_{NH} иона аммония твердых образцов имеет широкую интенсивную полосу при 3400-2800 см⁻¹. На ИК-спектре соединения [Zn(NH₃)HPO₄] содержится дуплет при 3220 и 3060 см⁻¹ со средней интенсивностью, соответствующий $\nu_{as(NH)}$ и $\nu_{s(NH)}$. Эти факты убедительно свидетельствуют о том, что образующееся соединение имеет состав [Zn(NH₃)(H₂O)HPO₄].

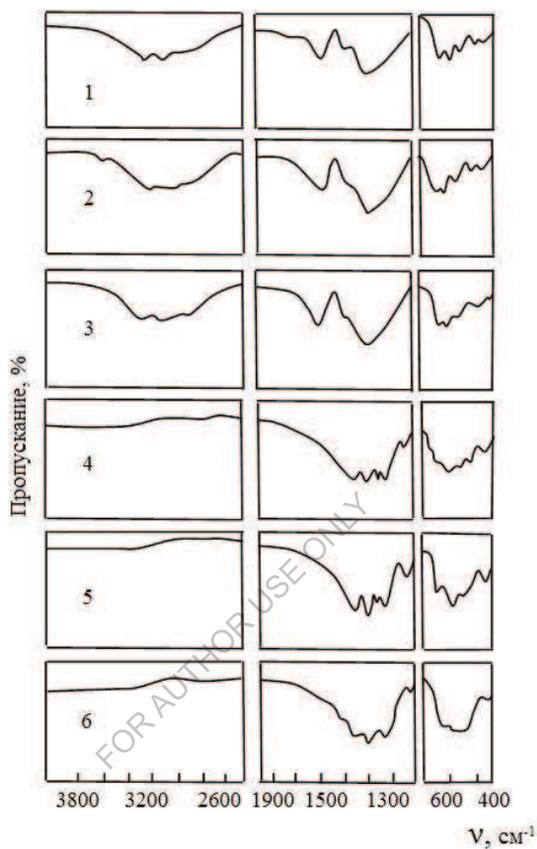


Рис. 3.25. ИК-спектры соединения $[\text{Zn}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{HPO}_4]$, выделенного из аммофосной пудры при pH 4,4 (1) и продуктов его нагрева при 200°C (2); 300°C (3); 500°C (4); 750°C (5); 900°C (6).

Представляет интерес выяснить влияние координации азота к цинку (II), на параметры связи N-H в соединении $[\text{Zn}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{HPO}_4]$.

Для этого вычислили следующие параметры N-H связи для координированной аминогруппы: силовую константу f , угол связи θ° межатомное расстояние (r) связи N-H.

Эти величины находили по уравнениям, приведенным в начале главы 3.6. Значения силовой константы, угла связи и межатомное расстояние даны в табл. 3.21.

Как видно из таблицы 3.21, при координации аммиака с Zn (II) силовая константа N-H связи в соединении уменьшается по сравнению f_{N-H} связи NH_3 от 6,31 до 5,50 Мдн/см, а межатомное расстояние увеличивается от 1,006-1,014 до 1,032-1,038 Å. Эти изменения более ярко выражены у моноамин-гидрофосфата цинка (II), чем у моноакваамингидрофосфата меди (II).

Таблица 3.21

Значение некоторых параметров связи N-H

Соединение	$V_{as(NH)}$, см ⁻¹	$V_{s(NH_2)}$, см ⁻¹	f_{NH} , Мдн/ см	θ° 	rN-H, Å	
					По формуле Беджера	По формуле Дугласа-Кларка
NH_3	3414	3336	6,31	110°6	1,006	1,014
$[Zn(NH_3)(H_2O)HPO_4]$	3220	3060	5,50	139°34	1,038	1,032
$[Cu(NH_3)(H_2O)HPO_4]$	3350	3220	5,98	126°10	1,017	1,021

Таким образом, вхождение молекулы аммиака в состав соединения приводит к уменьшению параметров связи N-H в координированном соединении. Это также является одним из доказательств того, что соединение, образующиеся в аммофосной пульпе отвечает формуле $[Zn(NH_3)(H_2O)HPO_4]$.

На ИК-спектре образца, нагретого до 300°C, сохраняются полосы поглощения, свойственные ортофосфат-иону и NH_3 . При температуре 500°C и выше проявляются полосы, характерные для пирофосфат иона (рис. 3.25).

Из полученных рентгенограмм видно, что для соединения $[Zn(NH_3)(H_2O)HPO_4]$ характерны дифракционные максимумы: 3,18(2,95); 4,36(4,32); 6,32(6,09)Å (рис. 3.26). Рентгенофазовый анализ прокаленных продуктов свидетельствует о том, что моноакваамингидрофосфат цинка (II) при 500-900°C разлагается с образованием пирофосфата цинка.

На рентгенограммах продуктов термообработки отмечены интенсивные максимумы, характерные пирофосфату цинка ($d = 2,53$ (2,62); 2,61 (2,82); 3,55 (3,56) Å).

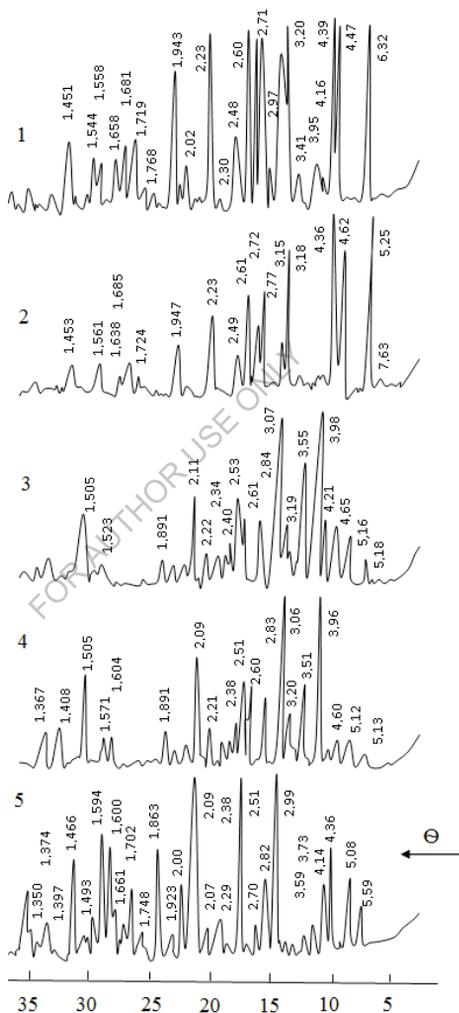


Рис. 3.26. Рентгенограммы соединения $[Zn(NH_3)(H_2O)HPO_4]$, выделенного из аммофосной пульпы при pH 4,4 (1), и продуктов его нагрева при 200°C (2); 300°C (3); 500°C (4); 750°C (5).

Для идентификации соединений, образующихся при нейтрализации никель-, марганец- и цинксодержащих фосфорнокислых растворов, были проведены исследования с применением дериватографического, ИК-спектроскопического и рентгенографического физико-химических методов. Для выяснения природы эффектов на кривой ДТА определяли изменения химического состава соединения при прокаливании. Продукты термообработки анализировали на содержание никеля, марганца, цинка, азота и фосфора.

На кривой ДТА моноаквагидрофосфата марганца (II) фиксируются эндоэффекты при 200°C и 420°C, а при 520°C – небольшой экзоэффект (рис. 3.27). При температуре 200°C происходит удаление кристаллизационной воды. При дальнейшем повышении температуры наблюдается образование пирофосфата марганца, которое сопровождается потерей безводной солью конституционной воды:



Экзоэффекты при 520°C связаны с кристаллизацией образовавшегося пирофосфата марганца (II).

На дифференциальной кривой моноаквааммингидрофосфата марганца (II), наблюдаются эндотермические эффекты при 180°C и 370°C (рис. 3.27).

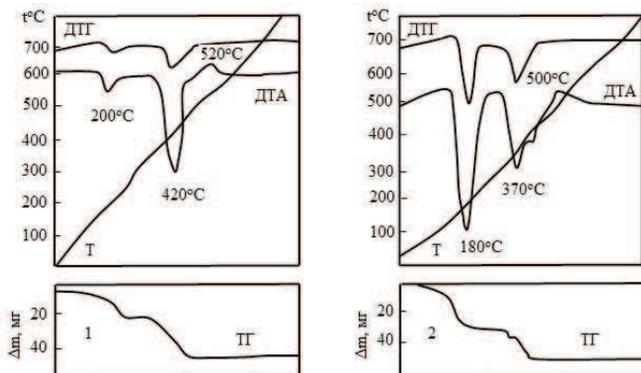
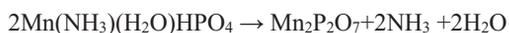


Рис. 3.27. Дериватограммы соединений марганца (II), образующихся в аммофосной пульпе при pH 3,5(1) и pH 5,3 (2).

При 180°C потеря массы вызвана в основном высвободившейся водой. По результатам химического анализа до 300-320°C удаление воды и аммиака составляет 16,8%. Полная потеря воды и аммиака заканчивается при температуре выше 400°C. При этом общая потеря массы составляет 23,5%. Химический анализ соединения, полученного при этой температуре, показал наличие марганца, оксида фосфора и полное отсутствие азота.

На основе полученных данных процесс, протекающий при дегидратации моноаквааммингидрофосфата марганца (II) можно представить следующей схемой:



Экзоэффект при 500°C вызван кристаллизацией образовавшегося амморфного пирофосфата марганца.

Для проверки образцы соединения были выдержаны в изотермических условиях в течении 30 мин при различных температурах с последующим определением потери массы и химического состава. Как видно из таблицы 3.22, полученные результаты подтверждают данные дериватограммы. При 180-200°C потеря массы составляет 7,9%. При 300-320°C полностью удаляется вода и сохраняется некоторое количество азота (2,1%). При температуре 480-500°C потеря массы составляет 23,5% (по расчету 23,6%).

Таблица 3.22

Результаты химического анализа продуктов термообработки моноаквааммингидрофосфата марганца (II).

Температура,°C	потеря массы,%	Mn, %	N,%	P ₂ O ₅ ,%
22-25	-	29,6	7,5	38,4
180-200	7,9	32,1	6,2	40,2
300-320	16,8	35,4	2,1	44,1
380-400	22,3	37,5	Следы	48,5
480-500	23,5	38,8	-	50,7
520-550	23,6	38,6	-	50,3

В ИК-спектре (рис. 3.28-1) поглощения $Mn(NH_3)(H_2O)HPO_4$ проявляются полосы при 1080 см^{-1} , $630\text{-}550\text{ см}^{-1}$ относящихся к $\nu P-O$ и характерные для соединений, содержащих P-OH группу.

Следует заметить, что на ИК-спектре не наблюдается интенсивная широкая полоса при $3100\text{-}2900\text{ см}^{-1}$, свойственная катиону аммония.

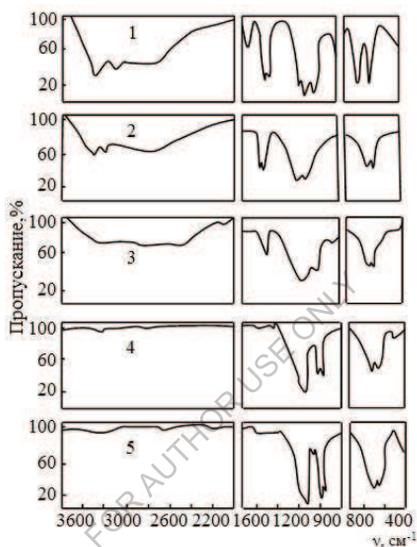


Рис. 3.28. ИК- спектры $Mn(NH_3)(H_2O)HPO_4$ (1) и продуктов его нагрева при $200^\circ C$ (2), $300^\circ C$ (3), $500^\circ C$ (4), $600^\circ C$ (5).

Это указывает на отсутствие катиона аммония и присутствие молекулы аммиака, входящего в состав соединения. Особое внимание необходимо также обратить на полосу поглощения валентного колебания NH связи. ν_{NH} молекулы аммиака и ν_{NH} аммиака комплексных соединений резко отличаются от ν_{NH} катиона аммония. Эти колебания обычно проявляются в виде дублета со средней интенсивностью $3380\text{-}3200\text{ см}^{-1}$.

На ИК-спектре моноакваамингидрофосфата марганца содержится дублет со средней интенсивностью при $3350\text{-}3220\text{ см}^{-1}$, соответствующий ν_{asNH}

и V_{NH_3} , соответственно. Этот факт свидетельствует о том, что образующиеся соединение имеет состав $\text{Mn}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{HPO}_4$.

Таким образом, данные физико-химических методов анализа подтверждают состав соединения, образующегося в аммофосной пульпе - моноамингидрофосфата марганца.

§ 3.7. Технология производства аммофоса и нитроаммофоса с микроэлементами

Результаты исследований позволили разработать технологическую схему получения аммофоса с использованием вторичного сырья – пыли с электрофильтров печи КФП, цинкового возгона и отработанных промышленных катализаторов серии ГИАП, НТК-4 и цинкацетатного.

Установлена возможность использования промывной (сбросной) серной кислоты (8-10% H_2SO_4) сернокислотного производства АГМК для извлечения меди и цинка из микроэлементсодержащего сырья. Схема установки для сернокислотного выщелачивания микроэлементов изображена на рисунке 3.29.

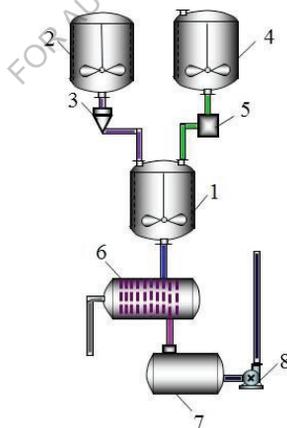


Рис. 3.29. Схема установки для сернокислотного извлечения микроэлементов

В реактор (поз. 1) из приемного бункера (поз. 2) через дозатор (поз. 3) поступает микроэлементсодержащее сырье, а из емкости (поз. 4), через

щелевой дозатор подается сбросная серная кислота (8-10% H_2SO_4). После перемешивания в течение 25-30 минут содержимое реактора (поз. 1) поступает на ленточный фильтр (поз. 6). Фильтрат, содержащий микроэлементы, подается в промежуточную емкость (поз. 7), откуда насосом (поз. 8) дозируется в концентрированную серную кислоту для ее разбавления и разложения фосфатного сырья с получением ЭФК, содержащей микроэлементы.

По другой разработанной технологической схеме получения аммофоса с микроэлементами отработанные промышленные катализаторы транспортером (поз. 1) подаются на дробилку (поз. 2), где измельчаются до фракции 1 мм и менее и собираются в приемную емкость (поз. 3) пневмотранспорта (рис. 3.30).

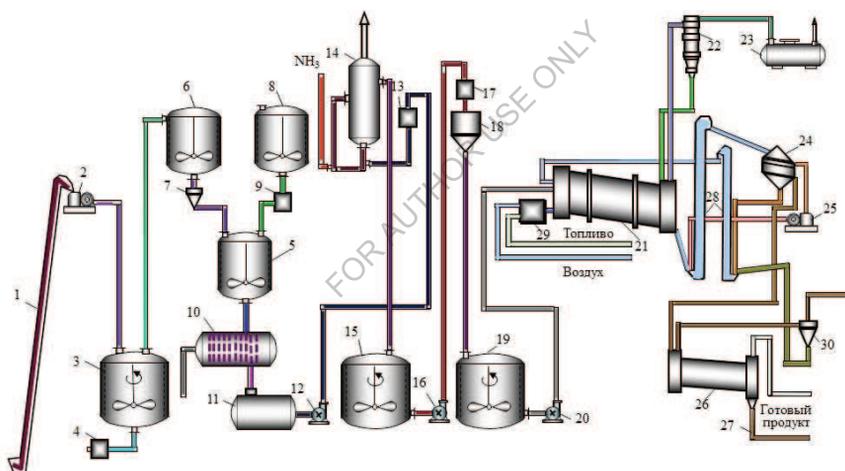


Рис. 3.30. Технологическая схема получения аммофоса, содержащего микроэлементы.

Пневмотранспортом измельченные катализаторы подаются в приемный бункер (поз. 6), откуда через расходомер (поз. 7) дозируется в реактор (поз. 5). В реактор (поз. 5) из емкости (поз. 8), через расходомер (поз. 9) подается ЭФК. После перемешивания в течение 30-40 минут содержимое реактора подается на ленточный фильтр (поз. 10). Фильтрат, содержащий микроэлементы, собирается в промежуточную емкость (поз. 11), откуда центробежным насосом

(поз. 12), через дозатор (поз. 13) поступает в циркуляционный контур аппарата САИ (поз. 14), где смесь нейтрализуется газообразным аммиаком. В результате образуется сложная многокомпонентная система, включающая монооквагидрофосфат меди (II), монокваамингидрофосфат меди (II) или моноамингидрофосфат цинка (II).

Аммофосная пульпа (рН 3,8-4,5) из испарительной зоны аппарата САИ самотеком поступает в сборник (поз. 15), из которого центробежным насосом (поз. 16) транспортируется через щелевой дозатор (поз. 17) на выпарку. Выпарка аммофосной суспензии осуществляется в выпарной установке (поз. 18). Упаренная (влажность 30-35%) пульпа самотеком поступает в сборник (поз.19), откуда с помощью погружного насоса (поз. 20) подается на пневматические форсунки аппарата БГС (поз. 21). В этом аппарате продукт сушится, гранулируется. Высушенный до влажности не более 1% гранулированный аммофос транспортируется на рассев.

Отходящие газы из аппарата БГС, содержащие аммофосную пыль, аммиак после сухой очистки в циклоне (поз. 22) направляются на мокрую очистку в турбулентном скруббере (поз. 23). Пыль в качестве ретура возвращается в аппарат БГС. Рассев гранул аммофоса производится на двухситных вибрационных грохотах (поз. 24). Крупная фракция направляется в молотковую дробилку (поз. 25) и затем подается на рассев. Товарная фракция (размер гранул 1-4 мм) направляется на охладитель гранул (поз. 26). Мелкая фракция возвращается в БГС в качестве ретура. Микроэлементсодержащий аммофос, охлажденный до температуры 45°C, выгружается на конвейер (поз. 27), откуда готовая продукция направляется на склад, а затем потребителю.

По предложенной технологии на Алмалыкском химическом заводе в условиях действующего оборудования выпущены промышленные партии меди и цинксодержащего аммофоса с использованием вторичного сырья Алмалыкского горно-металлургического комбината в количестве 7,2 тыс. тонн. Техническая характеристика удобрений приведена ниже:

Массовая доля усвояемой P_2O_5 , %	42 ± 1
Массовая доля водорастворимой P_2O_5 %	35 ± 1
Массовая доля азота, %	10 ± 1
Массовая доля воды, %	0,6-0,8
Массовая доля меди, %	0,3-0,5
Массовая доля цинка, %	0,7-1
Массовая доля гранул размером:	
менее 1 мм, %	4-5
от 1 до 4 мм, %	93 - 94
Статическая прочность гранул, Мпа	5-6
Рассыпчатость, %	100

Хорошая водорастворимость сульфатных солей меди и цинка, отработанных катализаторов НТК-4 и ГИАП-10 в апатитовой ЭФК позволила осуществить промышленный выпуск опытных партий аммофоса высшего сорта с добавками микроэлементов на АТЗ ПО ПГМК г. Актау, Республики Казахстан.

Существенным отличием этого способа является то, что микроэлемент-содержащие растворы вводились в исходную ЭФК. Сущность способа заключалась в следующем: экстракционная фосфорная кислота с температурой 60-70°C из цеха экстракции подается в одно из двух хранилищ, каждое емкостью по 300 м³, куда с помощью транспортера подают отработанные промышленные катализаторы. После их растворения в ЭФК с помощью пневматических мешалок, раствор из хранилища с помощью циркуляционного насоса дозируется в циркуляционный контур выпарной установки, где смесь нейтрализуется газообразным аммиаком до pH 4-4,5. Далее аммонизированный фосфорнокислый раствор с микроэлементами проходит все стадии процесса производства аммофоса. По предложенной технологии на азотно-туковом заводе выпущено 520 тонн аммофоса с использованием катализатора НТК-4, 310 тонн с использованием катализатора ГИАП-10. Техническая характеристика выпущенных партий медь- и цинк-содержащих удобрений приведена ниже:

Массовая доля усвояемой P_2O_5 , %	51,9-52,0
Массовая доля водорастворимой P_2O_5 , %	49,5-50,9
Массовая доля азота, %	12,1
Массовая доля воды, %	0,61-0,70
Массовая доля меди, %	0,34
Массовая доля цинка, %	0,71
Массовая доля гранул размером:	
менее 1 мм, %	2-3
от 1 до 4 мм, %	95-96
Статическая прочность гранул, Мпа	5-6
Рассыпчатость, %	100

Хранение образцов аммофоса приводит к дополнительному снижению концентрации водорастворимых форм микроэлементов. Гигроскопическая точка аммофоса с 59,5% повышается до 60,6-62,0% для аммофоса с микроэлементами. Прочность гранул составляет 6,5-6,8 МПа.

Результаты промышленных испытаний показали принципиальную возможность получения медь и цинксодержащего аммофоса с использованием вторичного сырья без существенного изменения технологической схемы, путем введения микродобавок в начальную стадию процесса получения аммофоса - в экстракционную фосфорную кислоту.

Результаты исследований позволили разработать технологические схемы получения нитроаммофоса с использованием сульфатных солей меди, цинка и отработанных промышленных катализаторов серии ГИАП, НТК-4 и цинкацетатного.

Микроэлементы можно вводить в технологический цикл производства удобрений на различных стадиях его производства: на стадии кислотного разложения фосфатного сырья, в исходную ЭФК или НФР, в аммонизированную пульпу. Однако, для производства нитроаммофоса не все способы введения микроэлементов пригодны, так как вопросы поведения микроэлементов в про-

цессе упарки нитратно-фосфатных растворов до высоких концентраций солей микроэлементов практически не изучены, особенно влияние на пожаро- и взрывоопасность.

С целью повышения доли водорастворимой формы микроэлементов и интенсификации процесса грануляции предложено микроэлементы предварительно растворять в НФР, нейтрализовать газообразным аммиаком до рН - 2-2,5 и вводить в пульпу, предварительно нейтрализованную и упаренную до содержания 18-20% влаги, а сушку и грануляцию вести при температуре пульпы 150-160°C. Этот способ введения микроэлементов в состав комплексного удобрения защищен авторским свидетельством № 1551707, (SU).

Апробацию разработанного способа получения нитроаммофоса с микроэлементами путем введения частично аммонизированного раствора, содержащего микроэлементы до рН – 2,0 – 2,5 в аммонизированную и упаренную пульпу осуществляли на опытно-промышленной установке в цехе сложных минеральных удобрений (СМУ) азотно-тукового завода ПО ПГМК г. Актау (Казахстан), основным узлом которого является барабан-гранулятор-сушилка. По разработанной технологии осуществлен выпуск опытных партий нитроаммофоса с добавками меди и цинка с использованием сульфатных солей и отработанных промышленных катализаторов ГИАП-10 и НТК-4 в количестве по 300 кг с каждой добавкой.

При выпуске опытных партий использовали нейтрализованную пульпу НФР с рН 4,5 и упаренную до содержания влаги 15%, микроэлементсодержащие растворы, полученные растворением сульфатных солей, отработанных катализаторов в НФР и нейтрализованные газообразным аммиаком до рН 2-2,5. Микроэлементсодержащий раствор дозировался в сборник упаренной нитроаммофосной пульпы из расчета содержания в готовом продукте 0,3-0,4% меди и 0,6-0,7% цинка, пульпа перемешивалась и центробежным насосом подавалась в головную часть аппарата БГС, где с помощью форсунки диспергировалась на завесу материала. В качестве “подушки” использовали нитроаммофос с размером частиц менее 1мм.

Основные технологические показатели аппарата БГС представлены в таблице 3.23. При длительном непрерывном распылении нитроаммофосной пульпы с микроэлементами забивки пневматической форсунки не наблюдалось. Были получены опытные партии нитроаммофоса с использованием сульфатов меди, цинка, а также отработанных промышленных катализаторов НТК-4 и ГИАП-10. Химический анализ нитроаммофоса с микроэлементами меди и цинка приведен в таблице 3.24.

**Таблица 3.23.
Основные технические показатели работы аппарата БГС**

№п /п	Показатели	Единицы измерений	Значение показателей
1.	Температура упаренной нитрофосфатной пульпы	°С	120-130
2.	Влажность подаваемой пульпы	°С	15-20
3.	Температура топочных газов на входе в аппарат	°С	160-220
4.	Температура топочных газов на выходе из аппарата	°С	80-85
5.	Температура продукта на выходе из аппарата	°С	н/б-80
6.	Расход природного газа на топку	нм ³ /час	10-15
7.	Давление сжатого воздуха, подаваемого из форсунки	кгс/см ²	2-4
8.	Расход воздуха	нм ³ /час	1200-1600
9.	Расход нитрофосфатной пульпы	кг/час	150
10.	Производительность БГС по готовому продукту	кг/час	25

Как видно из таблицы, полученные данные подтверждают полученные ранее результаты в лабораторных условиях, содержание водорастворимых форм P_2O_5 составляет 92-94% и уменьшаются с увеличением количества вводимой добавки микроэлемента. Существенное влияние на содержание водорастворимых форм P_2O_5 оказывает природа микроэлемента. Так, например, при введении сульфата меди содержание водорастворимой формы P_2O_5 составляет 94,42% от общего содержания P_2O_5 , тогда как при введении такого же количества меди в виде отработанного катализатора НТК-4 содержание $P_2O_{5\text{водн.}}$ снижается до 92,80%.

Таблица 3.24
Химический состав нитроаммофоса с микроэлементами, полученного на опытно-промышленной установке

№ п/п	Добавка	Микроэлементы, %			S, %			P ₂ O ₅ , %			$\frac{P_2O_{5e.p.}}{P_2O_{5общ.}} \cdot 100,$
		общ.	нитр.	водн.	общ.	нитр.	водн.	общ.	усл.	водн.	
1.	-	-	-	-	23,32	8,83	23,35	23,3	22,54	96,51	
2.	CuSO ₄	0,35	0,34	0,04	23,28	8,81	23,10	22,95	21,81	94,42	
3.	ZnSO ₄	0,63	0,624	0,07	23,01	8,44	23,08	22,73	21,63	93,73	
4.	НТК-4	0,31	0,29	0,02	23,21	8,75	22,85	22,73	21,16	92,80	
5.	ГИАП-10	0,64	0,64	0,64	22,64	8,32	22,47	22,22	20,74	92,28	
Через один месяц											
1.	-	-	-	-	23,15	8,86	23,44	23,31	22,06	94,12	
2.	CuSO ₄	0,35	0,35	0,03	23,34	8,83	23,29	23,12	21,62	94,07	
3.	ZnSO ₄	0,64	0,62	0,06	23,06	8,46	23,15	22,97	21,63	93,73	
4.	НТК-4	0,32	0,27	0,02	23,29	8,76	22,89	22,73	21,19	92,54	
5.	ГИАП-10	0,64	0,63	0,10	22,66	8,33	22,67	22,53	20,87	92,04	
Через шесть месяцев											
1.	-	-	-	-	23,15	8,75	23,21	23,06	21,82	94,03	
2.	CuSO ₄	0,34	0,34	0,03	23,03	8,71	24,20	22,80	21,80	93,98	
3.	ZnSO ₄	0,63	0,61	0,05	22,87	8,34	23,08	22,84	21,51	93,21	
4.	НТК-4	0,30	0,28	0,02	23,00	8,62	22,86	22,83	21,10	92,32	
5.	ГИАП-10	0,63	0,61	0,06	22,46	8,17	22,52	22,47	20,72	92,0	

Аналогичная картина отмечается и в содержания водорастворимых форм цинка. В случае получения нитроаммофоса с добавкой цинка содержание водорастворимой формы микроэлемента больше в случае использования катализатора ГИАП-10, чем при введении сульфатной соли. С увеличением продолжительности хранения нитроаммофоса содержание водорастворимых форм меди снижается незначительно, тогда как содержание водорастворимой формы цинка через шесть месяцев снижается в два раза с 0,12% до 0,06% (рис 3.31.).

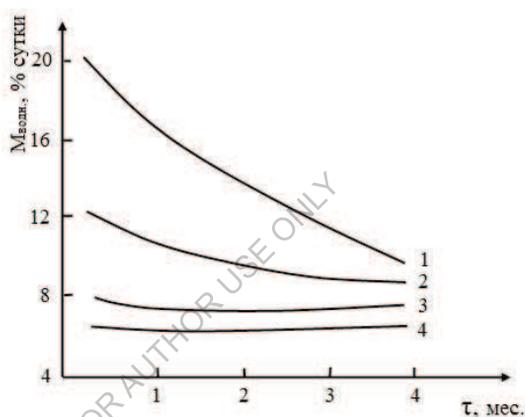


Рис. 3.31. Влияние продолжительности хранения на содержание водорастворимых форм микроэлементов: 1- ГИАП-10; 2- ZnSO₄; 3- НТК-4; 4- CuSO₄.

В таблице 3.25. приведены физико-химические свойства и грансостав нитроаммофоса с добавками сульфатных солей меди и цинка. Как видно из таблицы введение микроэлементов оказывает существенное влияние на прочность гранул и грансостав полученного удобрения. Если нитроаммофос без микроэлементов имеет прочность гранул 48,9 кгс/см², то введение солей меди и цинка повышает ее до 63-65 кгс/см². Через один месяц хранения прочность гранул возрастает почти в два раза и составляет 91,2 кгс/см² для чистого нитроаммофоса и 147,0 кгс/см² медью и 125,4 кг/см² с цинком.

Таблица 3.25

Физико-химические свойства и грансостава нитроаммофоса с микроэлементами полученного на опытно-промышленной установке

% п/п	Добавка	Прочность гранул, кгс/см ²	Насыщенный вес, т/м ³	Угол естественного откоса, °	Рассеиваемость	Гигроскопическая точка, %
Через одни сутки						
1.	-	48,9	0,980	29	18,0	42,1
2.	0,35% Cu	63,2	0,920	29	18,3	43,4
3.	0,63% Zn	65,4	0,940	29	21,0	44,0
Через один месяц						
4.	-	91,2	0,994	29	18,0	44,2
5.	0,35% Cu	147,0	0,954	29,7	17,0	45,5
6.	0,64% Zn	125,4	0,938	29,7	20,0	48,5

Опытно-промышленные испытания технологии получения нитроаммофоса позволили осуществить апробацию технического решения в промышленных условиях азотно-тукового завода (г. Актау, республика Казахстан). Технологическая схема производства представлены на рисунке 3.32.

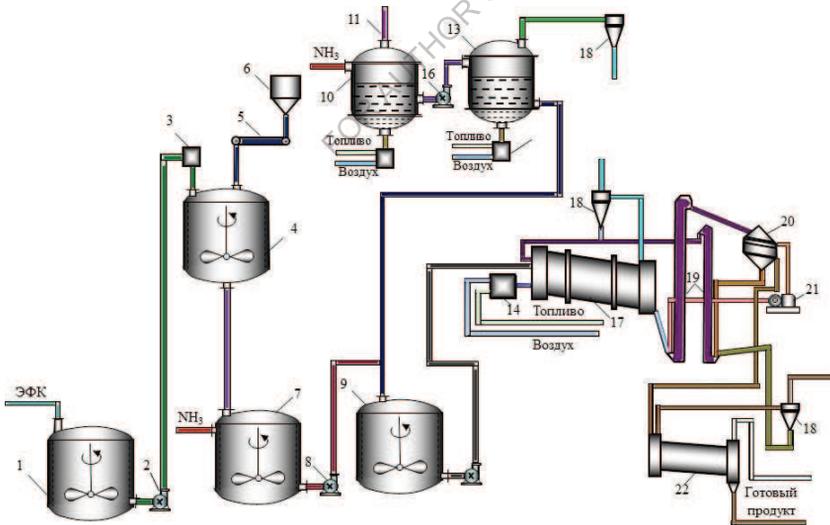


Рис. 3.32. Технологическая схема получения нитроаммофоса с микроэлементами:

1-хранилище ЭФК; 2,8- насосы; 3,5 – дозаторы; 6-транспортер; 7-аммонизатор; 9-емкость; 10-13- выпарные аппараты; 14-конденсатор; 15-барометрический бак; 16-топка; 17-БГС; 18-циклон; 19-элеватор; 20-грохот; 21- дробилка; 22-холодильник.

Экстракционная фосфорная кислота с температурой 60-80°C из хранилища ЭФК (поз. 1), через дозатор (поз. 3), поступает в реактор (поз. 4), куда из бункера (поз. 5), через дозатор (поз. 6), подается расчетное количество катализатора. После перемешивания в течении 30-40 минут раствор из реактора (поз. 4) перекачивается в аммонизатор (поз. 7), где смесь нейтрализуется газообразным аммиаком до рН - 2-2,5 и насосом (поз. 8), дозируется в сборник (поз. 9). Туда же поступает аммонизированная и упаренная нитроаммофосная пульпы. Аммонизация НФР производится в выпарном аппарате (поз. 10) до рН раствора 4-4,5. Газообразный аммиак с давлением 2,5-3,5 атм. подается в верхнюю растворную камеру выпарного аппарата через барбатер.

Концентрирование аммонизированного раствора методом упаривания производится в четырехкорпусной выпарной батарее (поз. 10-13) с доупаривателем, по противоточной схеме. Выпарные батареи оснащены аппаратами с принудительной циркуляцией. Аммонизированная и упаренная пульпа с содержанием влаги 18-20% из сливного коллектора подается в сборник (поз. 9). Из сборника микроэлементсодержащая упаренная пульпа поступает в коллектор нагнетания и далее на форсунки барабанного гранулятора-сушилки (БГС). Процесс получения удобрения остается без изменения и соответствует требованиям технологического регламента цеха сложных минеральных удобрений азотно-тукового завода.

ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕДЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В УСЛОВИЯХ ПОЛУЧЕНИЯ ОДИНАРНЫХ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ

§ 4.1. Исследования растворимости сульфатов меди, цинка и кобальта в ортофосфорной кислоте при 30° и 80°С

Термодинамические исследования взаимодействия сульфатных солей микроэлементов с фосфорной кислотой показали, что при введении сульфатов меди, цинка, кобальта, никеля и марганца в фосфорную кислоту при 25°С взаимодействия не происходит и микроэлементы находятся в растворе в виде сульфатов, а в присутствии монокальцийфосфата возможно образование одно и двухзамещенных фосфатов металлов.

Однако из литературы известно, что с повышением температуры раствора сульфаты микроэлементов изменяют свою гидратность и растворимость, а монокальцийфосфат подвергается гидролизу с выделением фосфорной кислоты [160-165].

Поэтому было интересно выяснить в каком виде находятся сульфаты меди, цинка, кобальта, никеля и марганца в условиях получения двойного суперфосфата, какова их растворимость в фосфорной кислоте, как ведут себя микроэлементы в присутствии монокальцийфосфата. С этой целью были изучены системы сульфат меди, сульфат цинка, сульфат кобальта - фосфорная кислота - вода и взаимодействие сульфатных солей меди, цинка и кобальта с монокальцийфосфатом при 30 и 80°С.

Система сульфат меди - фосфорная кислота - вода при 30 и 80°С исследована нами изотермическим методом растворимости. Диаграмма растворимости системы при 30°С имеет одну ветвь, соответствующую выделению в равновесную твердую фазу пентагидрата сульфата меди (табл.4.1, рис 4.1.) [166].

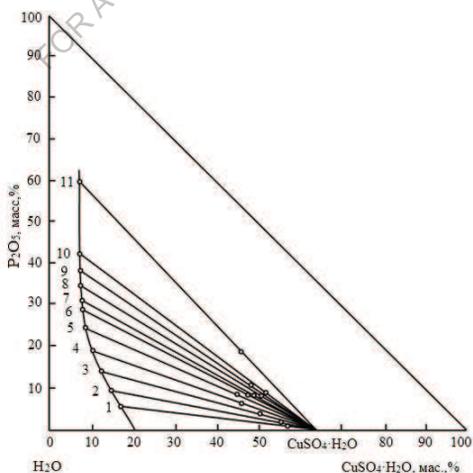
При добавлении фосфорной кислоты к насыщенным растворам сульфата меди растворимость последнего понижается от 20,00 масс.% до 7,77 масс.%.

Таблица 4.1

Данные по растворимости в системе $\text{CuSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 30°C

№ точки состава	Состав жидкой фазы, масс. %		Состав твердого «остатка», масс. %		ρ , г/см ³	μ , ост	Твердая фаза
	P_2O_5	CuSO_4	P_2O_5	CuSO_4			
	0,00	20,00					$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
1.	5,61	16,87	0,75	57,24	1,2704		то же
2.	9,55	14,60	1,32	55,39	1,2837		"-
3.	14,29	12,36	3,62	50,42	1,3139	2,9790	"-
4.	18,51	10,53	6,35	46,03			"-
5.	24,40	8,89	8,22	44,85	1,3647	3,6840	"-
6.	28,92	8,18	8,38	47,84	1,4097	3,8910	"-
7.	31,40	7,79	8,12	49,20	1,4248	4,3571	"-
8.	34,70	7,77	7,75	51,00	1,4598	4,9108	"-
9.	37,99	7,77	10,09	48,53		5,7003	"-
10.	42,60	7,77	9,07	52,18	1,5598	8,0986	"-
11.	60,05	7,77	18,51	46,50			"-

При достижении концентрации фосфорной кислотой, равной 31,40% и выше по фосфорному ангидриду, растворимость сульфата меди остается постоянной.

Рис. 4.1. Изотерма растворимости системы $\text{CuSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 30°C .

Изучение вязкости и плотности насыщенных растворов в системе сульфат меди- фосфорная кислота - вода при 30°C показывает, что с увеличением концентрации фосфорной кислоты вышеуказанные свойства растворов повышаются (рис. 4.2-4,3).

Изотерма растворимости системы $\text{CuSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 80°C состоит из двух ветвей (табл. 4.2, рис. 4.4). Первая ветвь кривой растворимости отвечает насыщенным растворам, из которых кристаллизуется в твердую фазу пентагидрат сульфата меди. С увеличением концентрации фосфорной кислоты растворимость соли понижается с 34,94 масс. % до 20,38 масс. % [167].

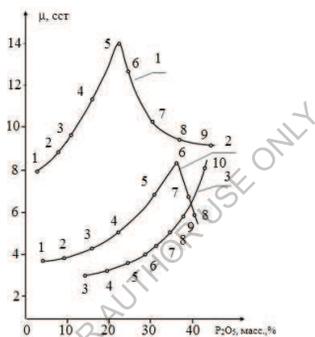


Рис. 4.2. Изменение вязкости насыщенных растворов в системе $\text{ZnSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (1), $\text{CoSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (2) и $\text{CuSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (3) при 30°C.

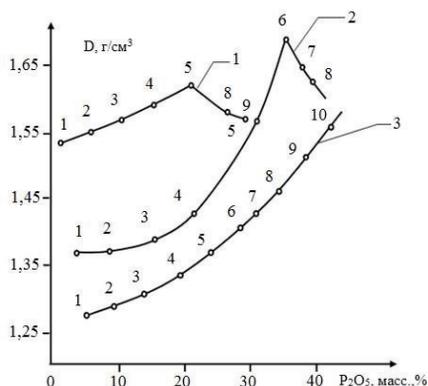


Рис. 4.3. Изменение плотности насыщенных растворов в системе $\text{ZnSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (1), $\text{CoSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (2) и $\text{CuSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (3) при 30°C.

Вторая ветвь соответствует образованию в системе нового соединения состав $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 4.2
Данные по растворимости в системе $\text{CuSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 80°C

№ точки состава	Состав жидкой фазы, масс.%,		Состав твердого «остатка» масс.%,		Твердая фаза
	P_2O_5	CuSO_4	P_2O_5	CuSO_4	
	0,00	34,94			$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
1.	2,10	34,01	0,25	57,51	То же
2.	5,86	32,13	1,47	55,63	"-
3.	12,33	29,15	1,23	58,88	"-
4.	17,86	26,44	2,70	56,89	"-
5.	23,63	24,13	4,73	56,10	"-
6.	30,42	20,38	4,53	64,05	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4 \cdot \text{CuHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
7.	30,60	17,03	24,51	58,32	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
8.	32,69	13,44	23,64	69,21	То же
9.	37,62	10,41	23,31	61,47	"-
10.	46,20	6,89	23,63	62,84	"-
11.	50,35	5,88	24,65	57,37	"-

Это соединение образуется из насыщенного раствора сульфата меди в фосфорной кислоте с содержанием фосфорного ангидрида выше 30,42%.

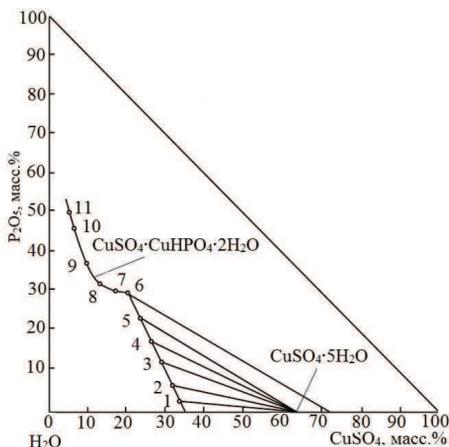


Рис.4.4. Изотерма растворимости системы $\text{CuSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 80°C.

Химический анализ выделенного осадка показал следующий состав:

Cu - 35,82; PO₄ - 26,82; SO₄ - 27,15, что практически соответствует соединению CuSO₄·CuHPO₄·2H₂O. Теоретически в этом соединении содержится Cu - 35,79; PO₄ - 26,74; SO₄ - 27,05.

Сульфат меди вступает в обменную реакцию с фосфорной кислотой с выделением в раствор серной кислоты. Наличие серной кислоты в растворе доказано сопоставлением результатов определения P₂O₅ методом осаждения и титрования по метилоранжу первого водородного иона фосфорной кислоты.

Результаты определения фосфора для первых шести точек системы (табл.4.2.) хорошо совпадает по обоим методам. Начиная с точки №7 наблюдается увеличение содержания P₂O₅ определяемое методом титрования по сравнению с методом осаждения. Точки, полученные методом титрования продолжают ложиться на прямую.

Завышение результатов в случае титрования можно объяснить следующим образом: сульфат меди взаимодействует с фосфорной кислотой с выделением серной кислоты по реакции №2.

При титровании фосфорной кислоты по метилоранжу - т.е. первого водородного иона мы титруем и два водородных иона серной кислоты, которые заменили один водородный ион фосфорной кислоты. Поэтому результаты полученные титрованием завышены по сравнению с истинными значениями концентрации P₂O₅ в растворе. Образование двойного соединения при условиях получения двойного суперфосфата не имеет места, так как не выполняются все условия образования соединения, в частности: избыток сульфата меди в растворе и время установления равновесия.

Полученное соединение было идентифицировано рентгенофазовым, дериватографическим, бумажнохроматографическим и ИК-спектроскопическим методами анализа. Анализ рентгенограмм показывает, что двойное соединение CuSO₄·CuHPO₄·2H₂O имеет вполне определенную индивидуальную кристаллическую решетку. Появление на рентгенограмме этого соединения

новых межплоскостных расстояний $d = 3,57; 3,36; 3,10; 4,45; 4,79; 5,08$ А и отличие их от межплоскостных расстояний исходных компонентов доказывает индивидуальность данного соединения (рис.4.5).

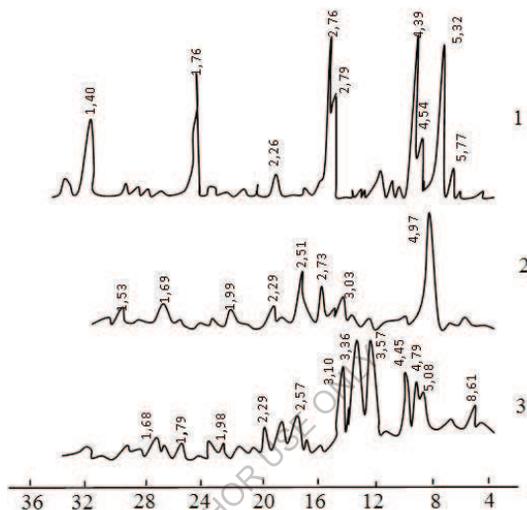


Рис.4.5. Рентгенограммы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{CuHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) и $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3).

На дериватограмме двойного соединения $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеются три эндотермических эффекта при температурах 120, 240 и 295°C (рис. 4.6).

Все эффекты на кривой нагревания обусловлены процессом дегидратации. Первый эффект, соответствующий 120°C обусловлен дегидратацией одного грамм-моля кристаллогидратной воды. Потеря массы при этом составляет 5%.

Эндотермический эффект при 240° является эффектом удаления второго грамм-моля кристаллогидратной воды. Следующий эндоэффект при 295°C относится к удалению конституционной воды. Общая потеря массы при 295°C равна 12,5%.

Для объяснения происходящих процессов был проведен химический анализ образцов, полученных при температурах эндоэффектов на

дериватограмме. Анализ фосфат-ионов проводился хроматографическим методом, позволяющим определить состав фосфорных соединений. Полученные данные указывают на то, что в процессе термообработки двойного соединения ($t=300^{\circ}\text{C}$) появляются наряду с ортофосфатным анионом и пирофосфатный (рис. 4.7).

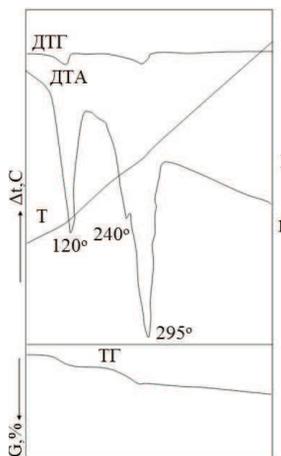


Рис.4.6. Дериватограмма $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

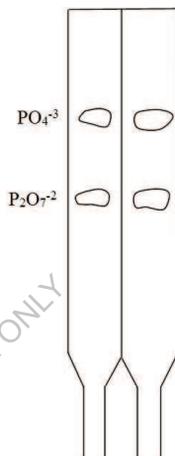


Рис.4.7. Хроматограмма продуктов нагрева $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 300°C .

На рисунке 4.8. представлены ИК-спектры сульфата меди, двухзамещенного фосфата меди и полученного соединения.

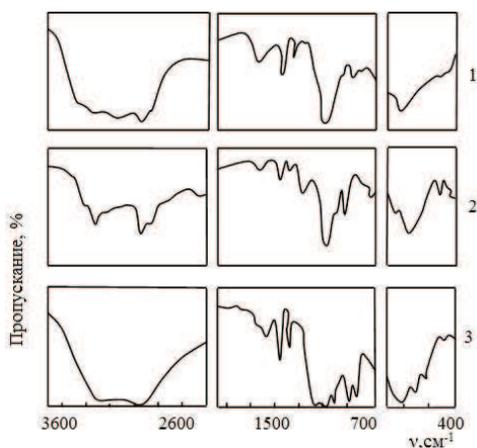


Рис. 4.8. ИК-спектры $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2) и $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3).

Полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям P-O сдвинуты в высокочастотную область по сравнению с колебаниями P-O связи для двухзамещенного фосфата меди. Исчезли полосы поглощения характерные для P = O связи.

Такое изменение можно объяснить разрывом P = O и усилением P-O связи, что позволяет предположить осуществление связи через атом кислорода.

Диаграмма растворимости тройной системы сульфат цинка - фосфорная кислота - вода при 30°C имеет две ветви кристаллизации соли (табл. 4.3, рис. 4.9) [166].

Первая ветвь соответствует кристаллизации гексагидрата сульфата цинка. Вторая ветвь отвечает выделению в твердую фазу моногидрата сульфата цинка.

При добавлении к насыщенному раствору сульфата цинка фосфорной кислоты в твердой фазе гептагидрат сульфата цинка переходит в гексагидрат.

Таблица 4.3.

Данные по растворимости в системе $ZnSO_4-H_3PO_4-H_2O$ при $30^\circ C$

№ точки состава	Состав жидкой фазы, масс, %		Состав твердого «остатка» масс, %		ρ , г/см ³	μ , ост	Твердая фаза
	P_2O_5	$ZnSO_4$	P_2O_5	$ZnSO_4$			
1.	2,32	37,70	0,70	52,96	1,5335	7,969	$ZnSO_4 \cdot 6H_2O$
2.	6,55	35,04	2,40	49,97	1,5496		То же
3.	11,25	32,95	3,18	51,06	1,5678	9,739	"-
4.	15,83	30,36	3,99	52,31	1,5865	11,359	"-
5.	22,39	26,60	2,25	67,86	1,6211	13,778	$ZnSO_4 \cdot 6H_2O + ZnSO_4 \cdot H_2O$
6.	22,98	24,51	6,13	72,63	1,59		$ZnSO_4 \cdot H_2O$
7.	25,07	22,04	6,13	74,09	1,5972	12,709	То же
8.	27,41	19,19	6,69	73,19	1,5812		"-
9.	30,57	17,05	6,68	73,53	1,5702	10,319	"-
10.	36,95	12,21	11,46	65,88			"-
11.	43,40	8,39	15,09	61,08		9,134	"-
12.	54,40	4,67	17,59	62,07			"-
13.	59,40	3,44	17,86	63,63			"-

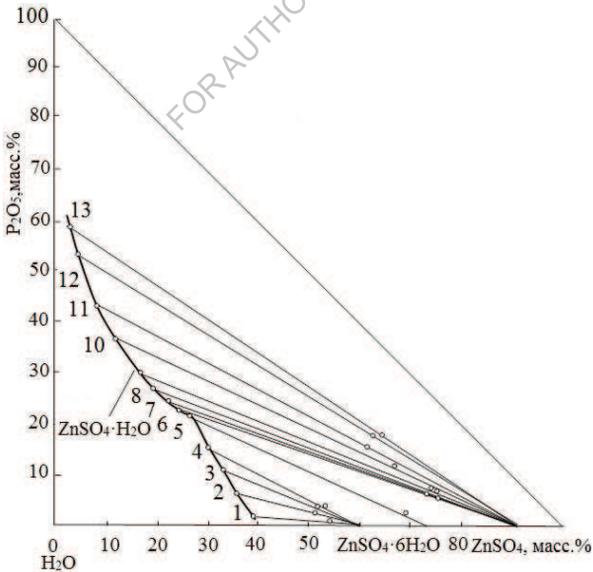


Рис.4.9. Изотерма растворимости системы $ZnSO_4 - H_3PO_4 - H_2O$ при $30^\circ C$.

Растворимость сульфата цинка с повышением концентрации фосфорной кислоты уменьшается. В точке соответствующей составу 22,39% P_2O_5 и 26,60% $ZnSO_4$, гексагидрат сульфата цинка переходит в моногидрат.

Вязкость и плотность насыщенных растворов в системе сульфат цинка – фосфорная кислота – вода при 30°C повышается с увеличением концентрации фосфорной кислоты, достигая максимума в переходной точке (рис. 4.2, 4.3).

Изотерма системы сульфат цинка – фосфорная кислота – вода при 80°C имеет на диаграмме одну ветвь кристаллизации, соответствующую выделению моногидрата сульфата цинка (рис. 4.10 табл. 4.4).

При добавлении фосфорной кислоты к насыщенным растворам сульфата цинка, растворимость последнего понижается.

Таблица 4.4

Данные по растворимости в системе $ZnSO_4 - H_3PO_4 - H_2O$ при 80°C

№ точки состава	Состав жидкой фазы, масс, %		Состав твердого «остатка» масс, %		Твердая фаза
	P_2O_5	$ZnSO_4$	P_2O_5	$ZnSO_4$	
1.	1,18	47,36	0,40	74,28	$ZnSO_4 \cdot H_2O$
2.	4,00	43,51	1,43	75,87	То же
3.	7,81	39,64	2,01	76,39	"-"
4.	11,70	35,19	2,34	81,42	"-"
5.	14,06	31,93	2,13	81,57	"-"
6.	19,01	27,54	2,73	81,01	"-"
7.	23,63	23,09	3,27	80,60	"-"
8.	33,08	17,32	5,03	79,99	"-"
9.	41,35	12,80	11,28	69,87	"-"
10.	48,09	10,32	14,47	66,38	"-"
11.	55,18	8,57	20,29	60,99	"-"

Изотерма тройной системы сульфат кобальта - фосфорная кислота - вода при 30°C, также как и система $ZnSO_4 - H_3PO_4 - H_2O$ имеет две ветви кристаллизации (рис. 4.11, табл. 4.5.) [166].

Первая ветвь отвечает выделению в твердую фазу гексагидрата сульфата кобальта. Вторая ветвь соответствует кристаллизации моногидрата сульфата

кобальта.

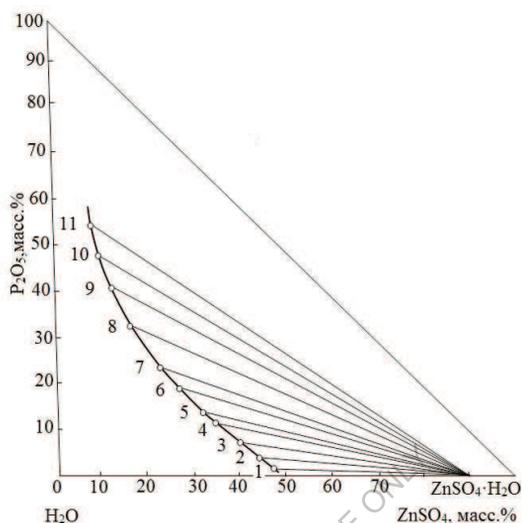


Рис.4.10. Изотерма растворимости системы $ZnSO_4 - H_3PO_4 - H_2O$ при $80^\circ C$.

Таблица 4.5

Данные по растворимости в системе $CoSO_4 - H_3PO_4 - H_2O$ при $30^\circ C$

№ точки состава	Состав жидкой фазы, масс.%		Состав твердого «остатка» масс.%		ρ , г/см ³	μ , ост	Твердая фаза
	P_2O_5	$CoSO_4$	P_2O_5	$CoSO_4$			
1.	3,71	24,98	0,63	52,50	1,3693	3,6733	$CoSO_4 \cdot 6H_2O$
2.	9,38	22,44	2,79	49,67	1,3705	3,9785	То же
3.	15,62	18,85	3,95	48,63	1,3867	4,2481	"-
4.	22,14	15,49	6,03	47,30	1,4213	4,9900	"-
5.	30,73	13,04	2,89	54,83	1,5618	6,7340	"-
6.	36,24	12,50	14,034	8,19	1,6886	8,3385	$CoSO_4 \cdot 6H_2O + CoSO_4 \cdot H_2O$
7.	38,63	8,85	10,04	67,48	1,6482	6,6923	$CoSO_4 \cdot H_2O$
8.	42,58	5,07	11,85	65,93	1,5908	5,1495	"-
9.	46,69	3,27	15,60	60,62			"-
10.	51,84	2,15	15,01	63,98			"-
11.	63,82	2,13	19,45	62,57			"-

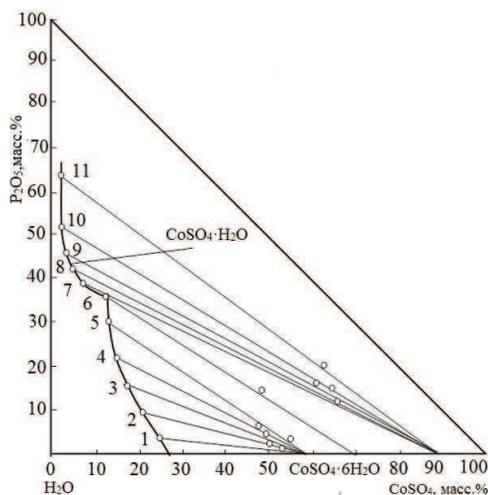


Рис.4.11. Изотерма растворимости системы $\text{CoSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 30°C .

С увеличением концентрации фосфорной кислоты растворимость сульфата кобальта понижается. В точке соответствующей составу 36,24% P_2O_5 и 12,50% CoSO_4 в равновесии с жидкой фазой находится гексагидрат сульфата кобальта с моногидратом.

Вязкость и плотность насыщенных растворов в системе сульфат-кобальта - фосфорная кислота - вода при 30°C изменяется аналогично системе сульфат цинка - фосфорная кислота - вода, имея максимум при концентрации кислоты 36,24% по фосфорному ангидриду (рис. 4.2, 4.9).

Диаграмма растворимости системы сульфат кобальта – фосфорная кислота - вода при 80°C имеет одну ветвь кристаллизации соли, соответствующую выделению в твердую фазу моногидрата сульфата кобальта (рис. 4.12, табл. 4.6).

Растворимость сульфата кобальта с увеличением концентрации фосфорной кислоты уменьшается. Полученные данные свидетельствуют о том, что при условиях процесса получения двойного суперфосфата ($t = 80^\circ\text{C}$, $\text{P}_2\text{O}_5 - 45\%$) взаимодействия сульфатных солей цинка и кобальта с фосфорной

кислотой не происходит и они находятся в виде моногидратов. При этом в растворенном виде находится 11% цинка и 4% кобальта.

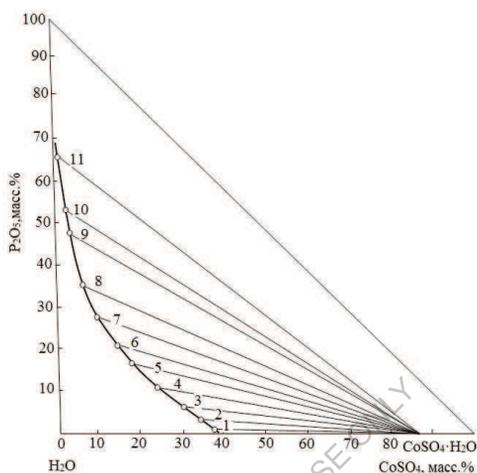


Рис. 4.12. Изотерма растворимости системы $\text{CoSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 80°C .

Таблица 4.6

Данные по растворимости в системе $\text{CoSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 80°C

№ точки состава	Состав жидкой фазы, масс. %		Состав твердого «остатка» масс. %		Твердая фаза
	P_2O_5	CoSO_4	P_2O_5	CoSO_4	
1.	2,26	43,15	0,23	85,31	$\text{CoSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$
2.	4,58	39,61	0,31	85,02	То же
3.	8,05	34,85	0,72	84,87	-"
4.	12,23	29,11	2,69	75,46	-"
5.	17,88	23,42	4,01	73,18	-"
6.	22,97	18,24	5,50	72,14	-"
7.	29,26	13,05	7,98	68,03	-"
8.	35,98	8,47	12,34	61,55	-"
9.	49,07	3,14	11,03	70,35	-"
10.	53,91	2,54	14,76	66,65	-"
11.	66,22	1,23	23,51	58,13	-"

§ 4.2. Исследование взаимодействия сульфатов меди, цинка и кобальта с монокальцийфосфатом при 30 и 80°C

Изучение взаимодействия сернокислых солей меди, цинка и кобальта с монокальцийфосфатом проводили методом измерения концентрации водородных ионов, удельной электропроводности, вязкости и плотности разбавленных растворов при их смешении. Для этого были приготовлены 0,01 М растворы сульфатов меди, цинка, кобальта и монокальцийфосфата и к постоянным количествам моно - кальцийфосфата.

Полученные смеси разбавляли до 100 мл и сульфатов микроэлементов приливали в возрастающих количествах раствор термостатировали при 30°C, а затем проводили измерения pH, электропроводности, вязкости и плотности. Результаты исследования взаимодействия солей в жидкой фазе в системе $MeSO_4 - Ca(H_2PO_4)_2$ (Me - Cu, Zn, Co) представлены на рисунках 4.13-4.15, где n = обозначает отношение монокальцийфосфата к сульфату микроэлемента. Указанные системы изучались от $n=0,25$ до $n=3,5$.

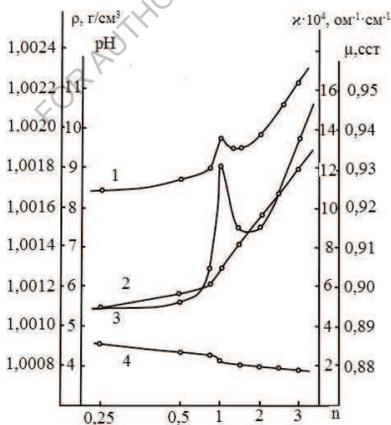


Рис.4.13. Изменение вязкости (1), плотности (2), удельной электропроводности (3) и pH (4) растворов в зависимости от соотношения монокальцийфосфата к сульфату меди.

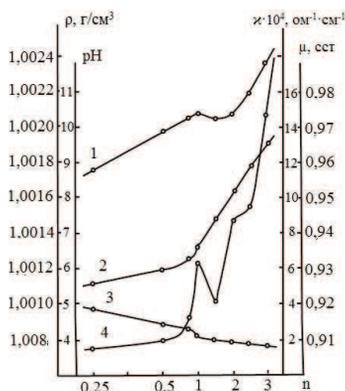


Рис. 4.14 Изменение вязкости (1), плотности (2), удельной электропроводности (3) и pH (4) растворов в зависимости от соотношения монокальцийфосфата к сульфату цинка.

Изменения вязкости и плотности в зависимости от соотношения монокальцийфосфата к сульфатам микроэлементов принимают также экстремальные значения при $n=1$. Все это указывает на изменение состава раствора. На основании полученных результатов были приготовлены растворы сульфатных солей микроэлементов и монокальций фосфата при соотношении 1:1 для определения солевого состава продуктов взаимодействия этих соединений. После разделения жидкой и твердой фаз осадок промывали сначала ацетоном, а затем водой, определяя при этом содержание различных компонентов в твердой фазе, ацетонной и водной вытяжках.

С увеличением соотношения монокальцийфосфата к сульфату микроэлемента удельная электропроводность растворов постепенно увеличивается, а pH растворов наоборот постепенно снижаются. На обоих кривых наблюдаются характерные перегибы при $n=1$.

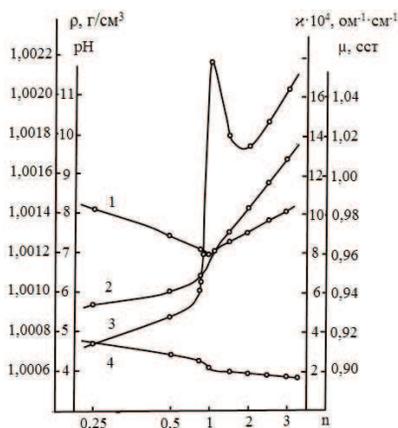
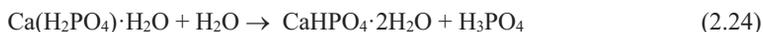
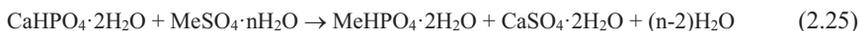


Рис. 4.15 Изменение вязкости (I), плотности (2), удельной электропроводности (3) и pH (4) растворов в зависимости от соотношения монокальцийфосфата к сульфату кобальта

В таблице 4.7 приведены результаты химического анализа продуктов взаимодействия сернокислых солей меди, цинка и кобальта с монокальцийфосфатом при 30°C. Из таблицы видно, что продуктами взаимодействия являются сульфат кальция и двухзамещенные фосфаты микроэлементов. Отсутствие в промывном ацетоновом растворе микроэлементов и сульфат ионов, которые в виде MeSO_4 ($\text{Me}=\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Co}$) хорошо растворимы в ацетоне свидетельствует о взаимодействии этих солей с монокальцийфосфатом с превращением в фосфаты.

В водной вытяжке, полученной после ацетоновой промывки, отсутствуют фосфат ионы. Это указывает на отсутствие однозамещенных фосфатов в твердой фазе. На основании полученных данных можно предположить, что при взаимодействии сульфатных солей меди, цинка и кобальта с монокальцийфосфатом, монокальцийфосфат в водной среде подвергается гидролизу, а затем протекает обменная реакция между сульфатами микроэлементов и двухзамещенным фосфатом кальция:





Для подтверждения этого механизма реакции изучили взаимодействие сульфатов микроэлементов с монокальцийфосфатом в 15%-ном растворе фосфорной кислоты. При этом мы исходили из следующих соображений: во первых, фосфорная кислота является основным компонентом в производстве двойного суперфосфата и во вторых, если имеет гидролиз монокальцийфосфата, то введением фосфорной кислоты можно предотвратить его, путем смещения реакции 2.24 влево. В таблице 4.7 приведены данные химического анализа продуктов взаимодействия сульфатных солей меди, цинка и кобальта с монокальцийфосфатом в присутствии фосфорной кислоты.

При промывке выделенной твердой фазы сначала ацетоном, а затем водой в водную вытяжку переходят микроэлементы и фосфат ионы. Химический и солевой состав водной вытяжки и твердой фазы указывают на образование сульфата кальция и однозамещенных фосфатов микроэлементов, хорошо растворимых в воде. Исследования взаимодействия монокальцийфосфата с сульфатными солями микроэлементов, проведенные при 80°C, показали наличие в твердой фазе сульфата кальция и двузамещенных фосфатов меди, цинка и кобальта.

Таблица 4.7
Химический и солевой состав продуктов взаимодействия сульфатных солей микроэлементов с монокальцийфосфатом при 30°C

Реакции	МЭ	P ₂ O ₅	CaO	SO ₄	Состав
Твердая фаза					
1. CuSO ₄ +Ca(H ₂ PO ₄) ₂ +H ₂ O	8,04	9,45	26,67	43,26	CuHPO ₄ +CaSO ₄
2. ZnSO ₄ +Ca(H ₂ PO ₄) ₂ +H ₂ O	5,38	5,97	27,72	47,33	ZnHPO ₄ +CaSO ₄
3. CoSO ₄ +Ca(H ₂ PO ₄) ₂ +H ₂ O	3,95	4,61	30,03	50,81	CoHPO ₄ +CaSO ₄
Водная вытяжка из твердой фазы					
4. CuSO ₄ +Ca(H ₂ PO ₄) ₂ + 15%H ₃ PO ₄	0,63	1,38	0,19	0,33	Cu(H ₂ PO ₄) ₂ + CaSO ₄
5. ZnSO ₄ +Ca(H ₂ PO ₄) ₂ + 15%H ₃ PO ₄	0,73	1,60	0,17	0,34	Zn(H ₂ PO ₄) ₂ + CaSO ₄
6. CoSO ₄ +Ca(H ₂ PO ₄) ₂ + 15%H ₃ PO ₄	0,54	1,32	0,17	0,35	Co(H ₂ PO ₄) ₂ + CaSO ₄

Взаимодействие этих компонентов в присутствии 15%-ного раствора фосфорной кислоты также приводит к образованию не растворимых в воде соединений кальция и микроэлементов, т.е. двухзамещенных фосфатов меди, цинка и кобальта.

Таким образом, установлен механизм взаимодействия сульфатных солей меди, цинка и кобальта с монокальцийфосфатом. Выявлено, что при взаимодействии сульфатных солей микроэлементов с монокальцийфосфатом монокальцийфосфат подвергается гидролизу и продуктами реакции являются сульфат кальция и двухзамещенные фосфаты микроэлементов. Показано, что процесс гидролиза можно предотвратить путем введения фосфорной кислоты. В этом случае продуктами реакции являются сульфат кальция и водорастворимые однозамещенные фосфаты меди, цинка и кобальта [168].

§ 4.3. Влияние сульфатных солей микроэлементов на степень разложения фосфоритов Центральных Кызылкумов фосфорной кислотой

Результаты исследований взаимодействия сульфатных солей меди, цинка и кобальта с растворами монокальцийфосфата свидетельствуют о возможности ускорения процесса разложения природных фосфатов фосфорной кислотой за счет увеличения градиента концентрации по иону кальция. Основываясь на этих данных нами проведены исследования влияния сульфатных солей микроэлементов на процесс разложения фосфоритов Центральных Кызылкумов в условиях близких к камерному способу производства двойного суперфосфата. Концентрация исходной упаренной экстракционной фосфорной кислоты составляла 44,6% по P_2O_5 , норма фосфорной кислоты 105% от стехиометрии, температура 80°C, количество вводимой добавки: меди 1%, цинка 2,5%, и кобальта 0,5% из расчета в готовом продукте. Микроэлементы предварительно растворяли в фосфорной кислоте, а затем нагретой до 80°C кислоте проводили

разложение мытого сушеного концентрата Центральных Кызылкумов (МСК) ЦК.

На рисунке 4.16 представлена зависимость степени разложения исходного сырья от времени взаимодействия компонентов. Как видно из рисунка, добавление сульфатных солей меди, цинка и кобальта повышает степень разложения фосфоритов на всем протяжении взаимодействия компонентов. Кривые, характеризующие степень разложения фосфоритов от времени с добавками микроэлементов, лежат выше кривой, полученной при отсутствии добавок. Так, например, через 90 минут степень разложения фосфоритов с добавками составляет 80,02% для меди, 81,13% для цинка и 79,31% для кобальта, а без добавок лишь 77,77%.

Результаты, полученные при исследовании влияния солей микроэлементов на степень разложения фосфоритов, показывают, что с увеличением добавки сульфатных солей меди, цинка и кобальта степень разложения фосфоритов повышается (рис.4.17). Так при добавке 2% в пересчете на элемент степень разложения для меди составляет 81,16%, цинка 80,36% и кобальта 80,02%.

Процесс ускорения разложения фосфорита фосфорной кислотой в присутствии сульфатов микроэлементов можно объяснить исходя из механизма растворения твердых тел в жидкости. Как известно, процесс получения двойного суперфосфата складывается из двух стадий.

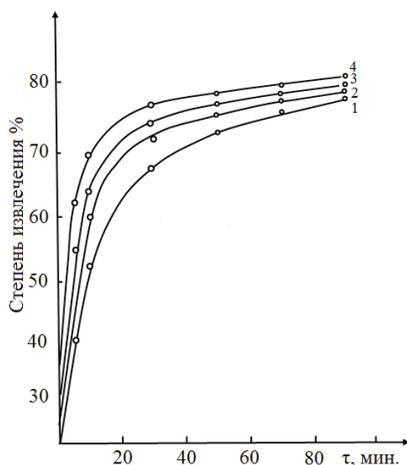


Рис. 4.16. Кинетика разложения фосфоритов Центральных Кызылкумов фосфорной кислотой (1) в присутствии кобальта (2), меди (3) и цинка (4).

На первой стадии фосфорит растворяется в фосфорной кислоте, ненасыщенной фосфатами кальция. На второй стадии растворение фосфоритов идет в условиях кристаллизации твердых тел из насыщенных растворов системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$. Резкое снижение скорости взаимодействия природных фосфатов на второй стадии получения двойного суперфосфата объясняется не только вследствие кристаллизации продуктов реакции на поверхности фосфата и уменьшения активности ионов водорода в растворе, но также в результате затухания обменной диффузии ионов водорода и кальция в диффузионном слое, у поверхности раздела фаз. В зоне, непосредственно прилегающей к поверхности зерен фосфоритов, температура выше, чем в объеме раствора за счет протекания химической реакции у границы раздела фаз.

Так, как с повышением температуры растворимость однозамещенного фосфата кальция увеличивается, то следовательно, концентрация ионов кальция в зоне реакции всегда выше концентрации в объеме раствора [169]. Наличие градиента концентрации по иону кальция в диффузионном слое

обуславливает протекание обменной диффузии.

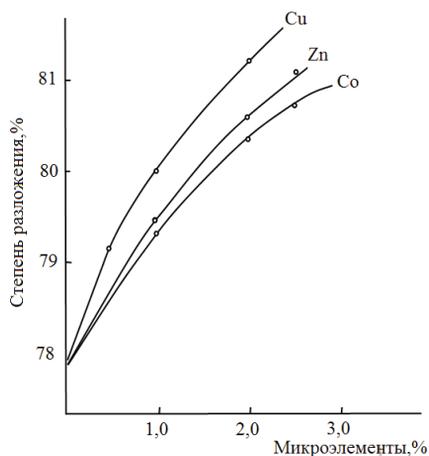


Рис. 4.17 Влияние количества микроэлементов на степень разложения фосфоритов Центральных Кызылкумов при τ - 90 минут.

Таким образом, эффективным приемом ускорения процесса разложения является поддержание на высоком уровне градиента концентрации по иону кальция у поверхности раздела фаз. Этого можно достичь или увеличением J : T или связыванием ионов кальция в плохо растворимое соединение.

Введение сульфатов меди, цинка и кобальта в начальную стадию процесса получения двойного суперфосфата, как показали исследования, связывают ионы кальция в плохо растворимое соединение - сульфат кальция, т.е. уменьшается количество ионов кальция в растворе, что приводит к возрастанию градиента концентрации по иону кальция в диффузионном слое на поверхности раздела фаз, увеличению ионнообменной диффузии и, следовательно, скорости процесса разложения.

В таблице 4.8 представлен химический состав свежеприготовленного и вызревшего камерного двойного суперфосфата с микроэлементами. Как видно

Таблица 4.8

Химический состав кислого двойного суперфосфата с микроэлементами

№ пп	Двойной суперфосфат	Микроэлементы, %		P ₂ O ₅ , %			P ₂ O ₅ _{усв.} x100, P ₂ O ₅ _{общ.}	$\frac{P_2O_{5в.р.}}{P_2O_{5общ.}} \times 100$	H ₂ O, %	K _p , %		
		общ.	ув.	водн.	общ.	ув.					водн.	своб.
После 90 минут												
1.	Без МЭ	-	-	-	42,11	39,82	39,64	10,13	94,55	94,11	20,50	77,77
2.	С медью	0,83	0,83	0,8	40,49	38,51	38,35	9,76	95,11	94,72	23,56	80,02
3.	С цинком	2,06	2,06	2,06	38,28	36,51	36,28	9,23	95,38	94,78	27,74	81,13
4.	С кобальтом	0,41	0,41	0,40	42,06	39,93	39,57	9,91	94,93	94,08	21,89	79,31
После 5 суток вызревания												
5.	Без МЭ	-	-	-	45,03	43,30	43,02	8,38	96,16	95,54	13,09	84,34
6.	С медью	0,91	0,91	0,91	44,41	43,31	42,66	8,11	97,52	96,05	16,15	89,87
7.	С цинком	2,26	2,26	2,26	41,96	40,49	40,64	7,62	97,56	96,85	20,78	90,04
8.	С кобальтом	0,44	0,44	0,43	44,99	43,69	43,05	8,14	97,10	95,69	15,03	88,15
После 15 суточного вызревания												
9.	Без МЭ	-	-	-	48,27	47,09	46,73	6,92	97,55	96,81	8,86	89,98
10.	С медью	0,96	0,96	0,96	47,61	46,88	46,51	6,78	98,47	97,69	10,10	93,77
11.	С цинком	2,43	2,43	2,43	45,12	44,54	44,22	6,49	98,71	98,02	14,83	94,74
12.	С кобальтом	0,46	0,46	0,46	47,54	46,64	46,24	6,78	98,10	97,27	9,74	92,25
После 30 суточного вызревания												
13.	Без МЭ	-	-	-	49,08	48,34	48,03	6,27	98,49	97,86	8,34	93,82
14.	С медью	0,999	0,99	0,99	48,45	48,15	47,56	6,14	99,39	98,16	8,53	97,50
15.	С цинком	2,51	2,51	2,51	46,48	46,33	45,94	5,94	99,67	98,84	12,25	98,66
16.	С кобальтом	0,47	0,47	0,47	48,32	47,86	47,34	6,19	99,05	97,98	8,22	96,13

из таблицы, вызревание продуктов, полученных при добавлении сульфатных солей микроэлементов, протекает гораздо быстрее, чем обычного двойного суперфосфата. Так, например, через пять суток степень разложения увеличилась с 84,34% до 88,15-90,04%. Процесс вызревания двойного суперфосфата с добавлением сульфатных солей микроэлементов, в основном завершается через 15 суток, тогда как без добавок вызревание продолжается 25-30 суток. Полученный продукт содержит примерно 44,5-47% усвояемой P_2O_5 , 98% которой находится в водорастворимой форме. Содержание свободной фосфорной кислоты колеблется в пределах 6%, влаги в пределах 10-15%. Микроэлементы медь, цинк и кобальт находятся полностью в водорастворимых формах.

Таким образом, за счет введения сульфатных солей микроэлементов можно повысить степень разложения фосфоритов Центральных Кызылкумов фосфорной кислотой и сократить время складского вызревания. При хранении кислого двойного суперфосфата, содержащего микроэлементы, в течении трех месяцев количество водорастворимых форм соединений меди, цинка, кобальта и фосфора практически не изменяется.

§ 4.4. Влияние степени аммонизации на формы соединений микроэлементов и фосфора в двойном суперфосфате

Вызревший кислый двойной суперфосфат, содержащий микроэлементы, обладает неудовлетворительным физико-химическими и механическими свойствами и не отвечает требованиям сельского хозяйства [170]. Работами НИУИФ, Института Общей и неорганической химии АН РУз и др. организаций показано, что для улучшения физико-химических и товарных свойств суперфосфата наиболее эффективным и экономически выгодным путем является его аммонизация [170-173].

С другой стороны аммонизация позволяет получить сложное азотно-фосфорное удобрение с большей суммой питательных компонентов, чем в кислом суперфосфате. Процесс нейтрализации вызывает глубокие структурные

изменения исходного продукта, в силу чего значительно изменяются его свойства. С этой точки зрения представляло интерес изучить поведение микроэлементов – меди, цинка и кобальта в двойном суперфосфате в зависимости от глубины его нейтрализации.

Опыты проводили в трехгорлой колбе. Газообразный аммиак подавали из баллона через редуктор и реометр. Скорость подачи аммиака поддерживали во всех опытах постоянной 0,4 л/мин. Колбу с продуктом в процессе аммонизации непрерывно встряхивали. После прекращения подачи аммиака для уравнивания системы продукт оставлялся в закрытой колбе в течении одних суток, после чего анализировали на содержание отдельных компонентов. Результаты исследования приведены в таблице 4.9. В процессе аммонизации, за счет теплоты реакции, продукт теряет до 10% влаги. При нейтрализации до pH 3,3-3,5 содержание водорастворимых форм микроэлементов и фосфора практически не меняется, отсутствует свободная фосфорная кислота.

Увеличение степени нейтрализации до pH 4,2 приводит к снижению водорастворимых форм фосфора с 98,9% до 84-86% и микроэлементов: меди с 0,96% до 0,25%, цинка с 2,47% до 1,82% и кобальт с 0,47% до 0,35%. При нейтрализации кислого двойного суперфосфата, содержащего микроэлементы, до pH 4,6 наблюдается резкое снижение водорастворимых форм фосфора с 98,9% до 78-80%, цинка до 1,34% и кобальта до 0,18%. Медь полностью переходит в цитратнорастворимую форму.

Из экспериментальных данных видно, что при нейтрализации двойного суперфосфата, содержащего микроэлементы, растворимость соединений меди, цинка и кобальта в воде с увеличением pH постепенно уменьшается. При этом соединения микроэлементов переходят в цитратнорастворимую форму. Наличие микроэлементов в двойном аммонизированном суперфосфате не снижает в процессе аммонизации содержание усвояемых форм фосфора т.е. не вызывает ретроградацию. В результате аммонизации двойного суперфосфата с микроэлементами газообразным аммиаком до pH 4,2-4,6 получается сложное концентрированное удобрение, содержащее в своем составе в зависимости от

Таблица 4.9

Химический состав двойного суперфосфата в зависимости от степени нейтрализации

№ пп	рН	N, %	Микроэлементы, %		P ₂ O ₅ , %			P ₂ O ₅ усл. х100, P ₂ O ₅ общ.	P ₂ O ₅ ср. х100, P ₂ O ₅ общ.	H ₂ O, %
			Общ.	Усв.	Водн.	Общ.	Усв.			
Двойной суперфосфат без микроэлемента										
1.	2,45	-	-	48,68	48,68	48,05	110,0	98,71	10,61	
2.	3,45	1,11	-	49,91	49,74	44,45	99,66	92,51	7,24	
3.	4,14	3,03	-	49,51	49,34	41,35	99,65	83,52	6,06	
4.	4,60	4,06	-	49,54	48,85	38,34	98,61	77,39	4,96	
Двойной суперфосфат с медью Cu=1%										
5.	2,45	-	0,92	0,92	45,69	45,69	45,19	100,0	98,91	14,87
6.	3,30	1,03	0,95	0,94	47,22	46,85	44,25	99,22	93,71	10,54
7.	3,95	2,21	0,96	0,25	46,26	46,71	40,13	98,83	84,91	8,81
8.	4,60	3,85	0,97	-	48,14	47,34	37,58	98,33	78,06	6,46
Двойной суперфосфат с цинком Zn =2,5%										
9.	2,45	-	2,30	2,30	43,22	43,22	42,74	100,0	98,89	19,48
10.	3,52	1,18	2,43	2,41	45,60	45,41	43,33	99,58	95,02	13,86
11.	4,20	2,47	2,47	1,82	45,98	45,44	39,58	98,82	86,88	11,86
12.	4,60	3,68	2,48	2,48	46,59	45,97	37,41	98,67	80,29	9,51
Двойной суперфосфат с кобальтом Co =0,5%										
13.	2,45	-	0,43	0,42	44,83	44,83	44,32	100,0	98,87	16,38
14.	3,41	1,11	0,46	0,44	46,29	46,05	43,19	99,49	93,31	12,03
15.	4,18	2,40	0,47	0,46	46,68	46,26	39,56	99,10	84,75	9,92
16.	4,60	3,50	0,48	0,48	47,30	46,60	37,12	98,52	78,48	7,57

глубины нейтрализации 1-4% азота, 45-47% P_2O_5 и 0,5-2,5% микроэлемента в усвояемой форме.

§ 4.5. Влияние температуры сушки на состав двойного суперфосфата, содержащего микроэлементы

Состав двойного суперфосфата существенным образом зависит от температуры сушки, так как входящие в него моно- и дикальцийфосфаты, а также фосфаты других металлов при термическом воздействии претерпевают ряд превращений, которые в конечном итоге могут привести к потере усвояемых форм фосфора и микроэлементов [174-176]. Поэтому мы изучили в лабораторных условиях влияние температуры сушки на состав кислого и аммонизированного двойного суперфосфата, содержащего микроэлементы. Кислый и аммонизированный суперфосфаты в одинаковых количествах помещали в предварительно нагретый цилиндрический сосуд и сушили в воздушном термостате в течении 40 минут при температурах 80, 105 и 120°C и затем пробы быстро охлаждали и анализировали на содержание всех форм микроэлементов и фосфора.

Результаты анализов представлены в таблицах 4.10-4.12. Из таблиц видно, что содержание растворимых форм микроэлементов и фосфора в образцах двойного суперфосфата с рН 2,45 и 3,3-3,5 высушенных при 80-120°C, также как и в исходном, не подвергшемся сушке, суперфосфате. Уменьшается лишь содержание гигроскопической влаги. Однако, в суперфосфате с рН 3,9-4,2 при температуре 120°C и длительности сушки 40 минут начинается снижение водорастворимых форм микроэлементов и P_2O_5 и тем интенсивнее, чем больше степень нейтрализации исходного продукта аммиаком. Так при рН 4,6 и температуре 120°C наблюдается уменьшение водорастворимых форм фосфора с 78% до 75% и микроэлементов-цинка с 2,64% до 0,55% и кобальта с 0,47% до 0,12%. Микроэлементы полностью находятся в усвояемой, а цинк и кобальт частично в водорастворимой форме и не влияют на содержание усвояемых

Таблица 4.10

Химический состав двойного суперфосфата с медью в зависимости от температуры сушки

№ пп	t, °С	N, %	Медь, %			P ₂ O ₅ , %			$\frac{P_2O_{5\text{усв.}}}{P_2O_{5\text{общ.}}} \times 100$,	$\frac{P_2O_{5\text{ср.р.}}}{P_2O_{5\text{общ.}}} \times 100$,	H ₂ O, %
			общ.	усв.	водн.	общ.	усв.	водн.			
Кислый суперфосфат рН=2,45											
1.	80	-	0,94	0,94	0,94	46,98	46,59	46,28	99,17	98,51	12,47
2.	105	-	0,96	0,96	0,96	47,92	47,63	47,02	99,39	98,12	10,71
3.	120	-	0,99	0,99	0,98	49,02	48,59	47,93	99,12	97,77	8,67
Аммонизированный суперфосфат рН=3,30											
4.	80	1,05	0,97	0,97	0,96	48,28	47,78	45,28	98,96	93,79	8,93
5.	105	1,08	0,99	0,99	0,99	49,66	49,13	46,61	98,93	93,86	6,33
6.	120	1,10	1,01	1,01	1,00	50,34	49,84	47,13	99,00	93,62	5,05
Аммонизированный суперфосфат рН=3,95											
7.	80	2,26	0,98	0,98	-	48,33	47,73	41,08	98,76	85,00	6,75
8.	105	2,31	1,00	1,00	-	49,32	48,62	41,50	98,58	84,95	4,83
9.	120	2,33	1,01	1,01	-	49,77	49,01	41,57	98,47	83,52	3,96
Аммонизированный суперфосфат рН=5,60											
10.	80	3,91	0,95	0,95	-	48,84	40,14	38,28	98,56	78,37	5,09
11.	105	3,95	0,97	0,97	-	49,38	48,36	38,16	97,93	77,27	4,04
12.	120	3,98	0,97	0,97	-	49,78	48,48	37,73	97,39	75,39	3,26

Таблица 4.11
Химический состав двойного суперфосфата с цинком в зависимости от температуры сушки

№ пп	t, °С	N, %	Цинк, %			P ₂ O ₅ , %			$\frac{P_2O_{5,усв.}}{P_2O_{5,общ.}} \times 100$	$\frac{P_2O_{5,в.р.}}{P_2O_{5,общ.}} \times 100$	H ₂ O, %
			общ.	усв.	водн.	общ.	усв.	водн.			
Кислый суперфосфат рН=2,45											
1.	80	-	2,42	2,42	2,42	45,10	44,86	99,12	98,58	15,23	
2.	105	-	2,46	2,46	2,46	45,89	45,38	99,13	98,03	13,76	
3.	120	-	2,52	2,52	2,52	46,32	46,25	98,94	97,91	11,85	
Аммонизированный суперфосфат рН=3,52											
4.	80	1,21	2,48	2,48	2,48	46,61	44,13	99,07	94,68	11,95	
5.	105	1,23	2,54	2,54	2,52	47,61	45,12	98,97	94,77	10,07	
6.	120	1,26	2,59	2,59	2,50	48,63	45,61	98,81	93,79	8,13	
Аммонизированный суперфосфат рН=4,20											
7.	80	2,52	2,50	2,50	1,72	46,97	40,22	98,51	85,63	9,97	
8.	105	2,57	2,55	2,55	1,65	47,91	41,18	98,45	85,95	8,16	
9.	120	2,63	2,61	2,61	1,57	48,93	41,65	97,72	85,13	6,21	
Аммонизированный суперфосфат рН=4,60											
10.	80	3,75	2,53	2,53	1,28	47,50	38,17	98,75	80,35	7,75	
11.	105	3,83	2,58	2,58	0,93	48,50	38,81	98,41	30,02	5,79	
12.	120	3,92	2,64	2,54	0,55	49,67	38,93	97,48	78,37	3,53	

Таблица 4.12

Химический состав двойного суперфосфата с кобальтом в зависимости от температуры сушки

№ пп	t, °С	N, %	Кобальт, %			P ₂ O ₅ , %			$\frac{P_2O_{5\text{у.св.}}}{P_2O_{5\text{общ.}}} \times 100$,	$\frac{P_2O_{5\text{с.р.}}}{P_2O_{5\text{общ.}}} \times 100$,	H ₂ O, %
			общ.	усл.	водн.	общ.	усл.	водн.			
Кислый двойной суперфосфат pH - 2,45											
1.	80	-	0,45	0,44	0,44	46,05	45,61	45,36	99,05	98,49	13,74
2.	105	-	0,46	0,44	0,43	46,98	46,61	46,07	99,21	98,07	11,80
3.	120	-	0,47	0,45	0,43	48,12	47,63	47,08	98,99	97,83	9,55
Аммонизированный двойной суперфосфат pH - 3,41											
4.	80	1,14	0,46	0,46	0,45	47,98	47,42	45,22	98,83	94,24	9,82
5.	105	1,17	0,47	0,46	0,45	49,49	48,90	46,67	98,80	94,31	6,96
6.	120	1,19	0,47	0,46	0,45	50,28	49,63	47,27	98,71	94,02	5,55
Аммонизированный двойной суперфосфат pH - 4,18											
7.	80	2,46	0,47	0,47	0,32	49,15	48,50	41,72	98,68	84,89	7,59
8.	105	2,51	0,48	0,47	0,30	50,34	49,59	42,76	98,51	84,94	5,43
9.	120	2,54	0,48	0,47	0,28	50,90	50,10	42,76	98,43	84,00	4,45
Аммонизированный двойной суперфосфат pH - 4,60											
10.	80	3,57	0,47	0,47	0,24	50,04	49,33	49,33	38,96	77,86	5,97
11.	105	3,60	0,47	0,47	0,17	50,14	49,84	38,88	98,23	76,63	4,74
12.	120	3,64	0,48	0,47	0,12	51,26	49,97	38,46	97,48	75,02	3,83

форм фосфора. На основании проведенных исследований мы можем рекомендовать сушку двойного аммонизированного суперфосфата, содержащего микроэлементы, при температуре 80-105°C. При этом не наблюдается ретроградация усвояемых форм меди, цинка, кобальта и фосфора.

§ 4.6. Физико-химические и механические свойства двойного суперфосфата с микроэлементами

При введении в состав двойного суперфосфата солей микроэлементов, последние могут привести к значительному изменению физико-химических и механических свойств комплексного удобрения [170]. В связи с этим нами исследованы гигроскопичность, сорбционная влагоемкость и прочность гранул двойного аммонизированного суперфосфата с микроэлементами и без микроэлементов, для сравнения. Определение гигроскопической точки и сорбционной влагоемкости проводили по методу Пестова при температуре 25°C [176].

Результаты исследований физико-химических свойств кислого и аммонизированного двойного суперфосфата с добавками сульфатных солей микроэлементов представлены в таблице 4.13. Как видно из приведенных результатов, присутствие солей микроэлементов в небольшом количестве снижает гигроскопическую точку кислых продуктов с 44,64% до 41,70%. При нейтрализации кислого суперфосфата наблюдается возрастание гигроскопической точки всех образцов. Так, например, при изменении pH от 2,45 до 4,60 в присутствии микроэлемента меди гигроскопическая точка образцов с 42,82% увеличивается до 66,39%. При этом гигроскопическая точка двойного суперфосфата, содержащего микроэлементы, выше, чем у суперфосфата без добавки и возрастает с увеличением степени нейтрализации продукта. Изучена влагоемкости полученных удобрений при 62,0% и 81,5% относительной влажности воздуха показали, что кислый и аммонизированный суперфосфаты обладают различной способностью к влагопоглощению.

Из таблицы 4.13 видно, что чем ниже степень нейтрализации, тем больше влагоемкость. Для более точного подтверждения полученных результатов

Физико-химические и механические свойства кислоты и аммонизированного двойного суперфосфата, содержащего микроэлементы

Таблица 4.13

№ пп	рН	Н ₂ O, %	Гигроскопическая точка, % относительной влажности воздуха при 25°С	Влагодоемкость, % Н ₂ O		Прочность гранул, кг/см ²
				62,0	81,5	
Двойной суперфосфат без добавки						
1.	2,45	8,09	44,64	2,13	4,73	6,67
2.	3,45	5,22	51,51	0,33	3,18	14,13
3.	4,15	3,87	62,50	-	2,38	23,83
4.	4,60	2,53	65,87	-	1,32	37,80
Двойной суперфосфат с медью Cu = 1%						
5.	2,45	8,67	42,82	3,49	7,62	5,48
6.	3,30	6,65	48,99	0,75	3,55	12,61
7.	3,95	5,34	64,70	-	1,69	23,32
8.	4,60	2,51	66,39	-	0,80	36,94
Двойной суперфосфат с цинком Zn = 2,5%						
9.	2,45	10,12	41,70	4,51	9,51	5,51
10.	3,52	7,28	50,40	1,08	7,54	13,10
11.	4,20	6,66	65,83	-	1,29	23,02
12.	4,60	2,50	68,50	-	0,36	37,68
Двойной суперфосфат с кобальтом Co = 0,5%						
13.	2,85	8,81	42,92	3,68	8,13	5,77
14.	3,41	6,07	49,18	0,91	4,21	11,88
15.	4,18	5,08	64,34	-	1,78	2,79
16.	4,60	2,60	66,01	-	0,83	37,37

изучили кинетику поглощения паров воды при 81,5% относительной влажности воздуха для продуктов с рН 2,45 и 4,60. Полученные данные представлены на рисунках 4.18, 4.19. Из рисунков видно, что кислый двойной суперфосфат, содержащий микроэлементы, более влагоемкий, чем без микроэлементов (рис. 4.18).

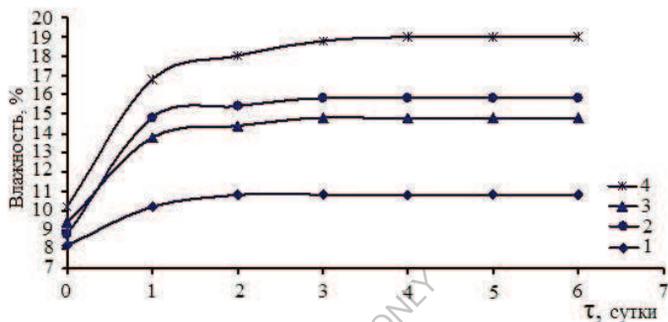


Рис. 4.18. Кинетика сорбции водяных паров при влажности воздуха 81,5% кислым двойным суперфосфатом (1) и в присутствии кобальт (2), меди (3) и цинка (4).

С увеличением степени нейтрализации наблюдается обратная картина, т.е. аммонизированный двойной суперфосфат с добавками микроэлементов менее влагоемкий, чем без добавок (рис. 4.19).

Это можно объяснить тем, что при аммонизации свободная фосфорная кислота, содержащаяся в кислом суперфосфате, нейтрализуется, что приводит к резкому снижению сорбционной влагоемкости суперфосфата.

Изучение прочности гранул образцов суперфосфата с помощью пружинных весов показывает, что присутствие микроэлементов не оказывает заметного влияния на прочность гранул кислого и аммонизированного суперфосфата.

камеры (поз. 3) поступает на склад для вызревания (поз. 4). Вызревший суперфосфат элеватором (поз. 5) подается в аммонизатор (поз. 6) и далее в сушильный барабан (поз. 7), куда подается горячий воздух через калорифер (поз. 8). Из сушильного барабана суперфосфат поступает на рассев (поз. 9). Крупная фракция поступает на дробилку (поз. 10) и возвращается на рассев. Готовый продукт поступает на склад и отправляется потребителям.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. G'afurov Q., Shamshidinov I. Mineral o'g'itlar va tuzlar texnologiyasi. – T.: Fan va texnologiya, 2007. – 352 b.
2. G'afurov Q., Shamshidinov I. Mineral o'g'it ishlab chiqarish nazariyasi va texnologik hisoblari. – T.: Fan va texnologiya, 2010. – 360 b.
3. Вильдфлуш И. Р., Цыганов А. Р., Лапа В. В., Персикова Т. Ф. Рациональное применение удобрений: Пособие. – Горки: Белорусская государственная сельскохозяйственная академия, 2002. – 324 с.
4. Ягодин Б.А., Жуков Ю.П., Кобзаренко В.И. Агрохимия / Под редакцией Б.А. Ягодина. – М.: Колос, 2002. – 584 с.: ил (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений).
5. Минеев В.Г. Агрохимия: Учебник.– 2-е издание, переработанное и дополненное.– М.: Издательство МГУ, Издательство «КолосС», 2004.– 720 с., [16] л. ил.: ил. – (Классический университетский учебник).
6. ГОСТ 4462–78. Реактивы. Кобальт (II) серноокислый 7-водный. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1993. – 14с
7. ГОСТ 4525-77. Реактивы. Кобальт хлористый 6-водный. Технические условия. Издание официальное. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1996. – 16 с.
8. Вильдфлуш И.Р., Кукреш С.П., Ионас В.А. Агрохимия: Учебник – 2-е изд., доп. и перераб. – Мн.: Ураджай, 2001 – 488 с.

9. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях: Перевод с английского. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
10. Гундарева А.Н. Влияние микроэлементов на рост и развитие злаковых растений (на примере пшеницы) // Вестник Астраханского государственного технического университета. – № 3. – 2006. – С. 197-201.
11. Кидин В.В., Торшин С.П. Агрохимия. Учебник. – М.: Издательство Проспект, 2015. – С. 619.
12. Тихонов Н., Орлов А., Павликова Е., Ткачук О. Земледелие. – ...: Издательство Litres, 2017. – С. 189.
13. Захарова А.А., Кунаковская Ю. Влияние на рост и развитие растений макроэлементов, дополнительно вносимых в универсальный готовый грунт // Юный ученый. – 2019. – № 3.1 (23.1). – С. 23-25.
14. Володько И.К. Микроэлементы и устойчивость растений к неблагоприятным факторам среды. – Мн.: Наука и техника, 1983. – С. 192.
15. Климентова Е.Г., Сатаров Г.А., Зудова Т.А. Приспособление и устойчивость растений: Учебное пособие для студентов экологического факультета. – Ульяновск: УлГУ, 2006. – 53 с.
16. Вильдфлуш И.Р. Эффективность применения микроудобрений и регуляторов роста при возделывании сельскохозяйственных культур. – Минск: Беларус. навука, 2011. – 293 с.
17. Романова А. П., Титова В. В., Макаева А. М. Особенности применения наноразмерных форм микроэлементов в сельском хозяйстве (обзор) // Животноводство и кормопроизводство. – 2018. – Том 101. – № 2. – С. 237-250.
18. Самофалова И.А. Химический состав почв и почвообразующих пород: учебное пособие. – Пермь: Изд-во ФГОУ ВПО «Пермская ГСХА», 2009. – 130 с.
19. Алехин Ю.В., Ильина С.М., Лапицкий С.А., Ситникова М.В. Результаты изучения совместной миграции микроэлементов и органического вещества в речном стоке бореальной зоны // Вестн. Моск. ун-та. Сер. Геол. – 2010. – № 6. – С. 49-55.

20. Дроздова О.Ю., Алехин Ю.В., Ильина С.М. и др. Результаты исследования подвижности микроэлементов в почвенных горизонтах под действием гумусовых и карбоновых кислот // Вестник отделения наук о Земле РАН. – 2011. – Т. 3. – № NZ6026. – С. 1-6.

21. Карасева О.Н., Макарова М.А., Мамедов В.И., Пухов В.В. Исследование процессов миграции и адсорбционно-осадительного связывания микрокомпонентов в латеритных корах выветривания Гвинеи // Тезисы докладов IX Международной конференции «Новые идеи в науках о Земле». – М.: ОГГРУ, 2013. – Т.1. – С. 121-124.

22. Сафаров Э.Ю. Изучение и картографирование почвенного покрова Узбекистана (Актуальные современные проблемы) // Журнал: Известия высших учебных заведений. Геодезия и аэрофотосъемка. – М.: Издательство: Московский Государственный Университет геодезии и картографии, 2002. – №6. – С. 117-135.

23. Панкова Е.И. Засоление орошаемых почв Среднеазиатского региона: старые и новые проблемы // Аридные экосистемы. – 2016. – №4 (69). – С.21-29

24. Набиева Г.М. Изменение почвенных свойств и микробиологической активности под пастбищными растениями // Вестн. С.-Петербур. ун-та. Сер. 3. Биология. – 2016. – Вып. 2. – С. 140-148.

25. Кузиев Р.К., Сектименко В.Е. Почвы Узбекистана. – Ташкент, 2009. – 352 с.

26. Сангинов С.С. Национальная программа по борьбе с опустыниванием: участие общественности // Наука и инновационные технологии в интегрированном управлении земельными ресурсами: сб. науч. тр. Рес. науч. пр. сем. – Ташкент, 2015. – С. 34-35.

27. Клебанович Н.В., Ефимова И.А., Прокопович С.Н. Почвы и земельные ресурсы Казахстана: учеб. материалы для студентов спец. 1-56 02 02 «Геоинформационные системы». – Минск : БГУ, 2016. – 46 с.

28. Герасимова М.И. Почвообразовательные процессы и концепция элементарных почвообразовательных процессов в современных почвенных

классификациях // Журнал Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева. 2015. – Вып. 81. – С. 91-102.

29. Лукин С.В. Мониторинг содержания микроэлементов в пахотных почвах // Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук. – 2011. – № 5. – С. 23-26.

30. Гундарева А. Н., Мелякина Э. И. Биогенная миграция микроэлементов в различных типах почв Астраханской области // Вестник АГТУ. Новые образовательные технологии. – Астрахань: 2005. – № 3 (26). – С.194-200.

31. Пейве Я.В. Эффективность применения микроэлементов в сельском хозяйстве // Микроэлементы в с.-х. и медицине: докл. V Всесоюз. совещ. – Улан-Уде, 1968. – С. 5-18.

32. Селиванова М.В., Романенко Е.С., Сосюра Е.А., Есаулко Н.А., Айсанов Т.С. Продуктивность томата при применении микроэлементов и биологически активных веществ. // 3-Международный инвестиционный форум «АгроЮг 2017». Овощи России. Научно - практический журнал. – Ставрополь, 2017. – № 4 (37). – С.91-95.

33. Рахмонов Р., Губанова Н., Джураев О. Метаболизм органических кислот листьев хлопчатника // В сб. Влияние внутренних и внешних факторов на физиологические и биохимические процессы хлопчатника. – Ташкент: ФАН, 1981. – С. 57- 62.

34. Юсупова И.А. и др. Микроэлементный состав листьев и стеблей герани (*Pelargonium roseum*) // Материалы межд. научно-практич. конф.: «Эффективное использование биохимических факторов при выращивании сельскохозяйственных культур на пахотных землях». – Душанбе, 2012. – С. 130-131.

35. Якубова М.М. Изменение интенсивности биосинтеза пигментов в онтогенезе хлопчатника // Труды 1 конф. биохимиков Средней Азии и Казахстана. – Ташкент, 1967. – С. 99-100.

36. Якубова М.М., Юлдашев Х.Ю., Хамрабаева З.М. и др. Донорно-акцепторные системы у различающихся по продуктивности сортов хлопчатника // Вестник ТНУ. – Душанбе: «Сино», 2011. – С. 90-95.

37. Якубова М.М., Юлдашев Х. Адаптационные механизмы фотосинтетического аппарата у сортов и линий хлопчатника// Известия АН РТ. – 2011. – № 3. – С. 76-84.

38. Розметов К. С. Интенсивные приемы возделывания хлопчатника в условиях луговых почв нижнего течения Аму-Дарьи // Молодой ученый. – 2011. – №3. – Т.2. – С. 208-212.

39. Шейджен А.Х., Хурум Х.Д., Бондарева Т.Н. Физиологическая роль микроэлементов в растениях // Удобрение и урожай: матер. регион. Научный журнал КубГАУ.– Краснодар, 2004. – №107(03). / Науч.-практич. конф. "Удобрение и урожай".– Майкоп: ГУРИПП "Адыгея", 2005. – С. 30-64.

40. Трубников В.В. Закономерность распределения микроэлементов-, биофилов и тяжёлых металлов в системе почва-растение в урбанизированной среде // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. 2013. – №4 (42). – С. 211-213.

41. Куруль Л.П., Шахино О.В. Композитные микроудобрения (Cu, Zn, Mn) для внекорневой подкормки вегетирующих сельскохозяйственных культур. // Сборник научных трудов Всероссийского научно-исследовательского института овцеводства и козоводства.- 2014.- Т. 2. №7.- С. 563-567.

42. Садовниченко Ю.А. Пошаговая подготовка. – Москва: Эксмо, 2015. – С. 30-32.

43. Жумамуратов А., Хатамов Ш., Раманова Т. и др. Распределение химических элементов в почвах хлопкосеющих зон // Земледелие. 2003. – Вып. 1. – С. 13.

44. Тураев Р., Тураев А., Курбанов Э.К. Основной и повторный послезерновой сев хлопчатника и его водно – питательный режим в пустынной зоне Узбекистана // Международный сельскохозяйственный журнал. – 2000. – № 6. – С. 54-60.

45. Мамедов З.И. Влияние микроэлементов на солеустойчивость хлопчатника // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине: Мат. IV Всесоюзного совещания. – Киев, 1963. – С. 176-180.

46. Большаков В.А. Цинк // Микроэлементы в почвах Советского Союза. – М: Изд-во Моск. ун-та, 1973. – Вып. 1. – С. 223-231.

47. Быкин А.В. Как питательные вещества почвы формируют качество сельскохозяйственной продукции // Главный агроном. – 2005. – №3. – С.31-32.

48. Ивченко В.М. Физиологическое значение молибдена для растений. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Киев, 1973. – 22 с.

49. Изучение и подбор солеустойчивых сельскохозяйственных культур для возделывания на засоленных почвах // Практическое руководство для фермеров опубликовано Продовольственной и сельскохозяйственной организацией Объединенных Наций и Общественным фондом “Центр обучения, консультации и инновации”. – Бишкек, 2018. – С.10-11.

50. Гайсин И.А., Сафиоллин Ф.Н., Галлиев К.Х. Оптимальные дозы и способы применения микроудобрений // Агрохимический вестник. – 2004. – №6. – С. 14-17.

51. Исайчев В.А., Мударисов Ф.А., Семёнов А.Ю. Влияние микроэлементов и пектина на устойчивость озимых культур к неблагоприятным факторам среды // Вестник Российской Академии сельскохозяйственных наук. – 2003. – №5. – С.34-35.

52. Кудашкин М.И. Перспективы применения микроэлементов» (Си, Мп, Мо) в полевых агрофитоценозах // Достижения науки и техники АПК Мордовский НИИСХ. – 2005. – №5. – С.8-10.

53. Федюшкин Б.Ф. Минеральные удобрения с микроэлементами: Технология и применение. – Л.: Химия, 1989. – 272 с.

54. Таксанова Т.Х., Хакимов Х.Х., Хакимова В.К. Состав и свойства жидкой фазы системы $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // Узб.хим.ж. – 1976. – №4. – С. 9-11.

55. Набиев М.Н., Таксанова Т.Х., Хакимова В.К. Влияние опудривающих добавок, содержащих микроэлементы на свойства аммиачной селитры // Узбекский химический журнал. – 1973. – № 5. – С. 26-28.

56. Угай Д.П., Сайбова М.Т. Физико-химические исследования систем нитрат аммония- нитрат меди – вода, сульфат аммония – сульфат меди – вода // Тез. Докл. IX Всесоюзн. научно-технической конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений. – Горький, 1985. – С.93-96.

57. Савичев А.Т., Сорокин С.Е. Рентгенофлуоресцентный анализ химического состава почв на содержание микроэлементов // Агрохимия. – 2000. – № 11. – С. 81-86.

58. Таксанова Т.Х. Физико-химические исследования азотных удобрений, содержащих микроэлементы. Автореф. канд.дисс. – Т., 1975. – 20 с.

59. Угай Д.П., Сайбова М.Т., Хамидов Ю.А. Сокристаллизация солей меди с нитратом, сульфатом аммония. – Ташкент, 1984. – 7 с. // Узб.хим.ж. Деп. В ВИНТИ. – № 165-84.

60. Патент 2440320 RU. Способ получения азотосульфатного удобрения // Киселевич П.В., Наумов А.А., Бойков С.В., Хабибуллин Р.Г., Пономарев Н.П., Нечаев В.Н., Хохлов В.М., Почукалин А.Д., Абрамов О.Б., Мухачева Т.Е., Медянцева Д.Г., Лаверженцева И.В., Захарова О.М. (RU) / Оpubл. 20.01.2012

61. Угай Д.П. Жидкие и твердые азотные удобрения на основе азотсодержащих промывных стоков Узбекского комбината тугоплавких и жаропрочных металлов. Автореф. канд.дисс. – Ташкент, 1985. – 20 с.

62. Бахтеев С.А, Юсупов Р.А Рентгенофлуоресцентный анализ оксидов и гидроксидов Cu(II), полученных в системе $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NaOH}$, KOH // Журнал Вестник Казанского технологического университета. – Казань: Химия, 2009. – №6. – С. 62-67.

63. Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure // John Wiley & Sons(Asia) Pte Ltd, 2007. – Pp 170-171(Химия цеолитов

и связанных с ними пористых материалов: синтез и структура // John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, 2007. – С. 170-171.)

64. Darvell B.W. Materials Science for Dentistry. Ninth edition, CRS Press Boca Raton Boston New York Washington, DC. WOODHEAD PUBLISHING LIMITED, Oxford Cambridge New Delhi, 2009. – Pp 222-227. (Darvell B.W. Материаловедение для стоматологии. Девятое издание, CRS Press, Бока-Ратон, Бостон, Нью-Йорк, Вашингтон. WOODHEAD PUBLISHING LIMITED, Оксфорд Кембридж, Нью-Дели, 2009. – С. 222-227.)

65. Козина Т.М., Лепилина Р.Г. О взаимной растворимости в системе $ZnO - P_2O_5 - H_2O$ при 25 °С. // Ж. прикл. Химии. – 1973. – Т. 56. – № 4. – С. 812-816.

66. Голощапов М.В., Филатова Т.И. Исследования взаимодействия ионов цинка с двух замещенными калия, натрия и аммония // Изв.ВУЗов: серия Химия и химическая технология. – 1974. – Т.13. – №8. – С.1069-1072.

67. Самофалова И.А. Химический состав почв и почвообразующих пород: учебное пособие. – М.: М-во с.-х. РФ, ФГОУ ВПО «Пермская ГСХА». – Пермь: Изд-во ФГОУ ВПО «Пермская ГСХА», 2009. – 130 с.

68. Булыгин С.Ю. и др. Микроэлементы в сельском хозяйстве. Издание третье переработанное и дополненное. – Днепропетровск, 2007. – 100 с.

69. Тришкин Д.С. Справочник агронома по вопросам протравливания семян зерновых культур // Рекомендации для качественного протравливания (адаптированы для России). – Москва, 2006. – 43 с.

70. Патент № 3574592 US. Получение микроудобрений, кл.71-1 от 13 апреля 1971 г.

71. Патент № 3582312 US. Удобрение с микродобавками и способ получения. Кл. 71-27 от 1 июня 1971.

72. Патент № 3423199 US. Удобрения содержащие микро и макропитательные элементы. Кл.71-1 от 21 января 1969.

73. Патент № 77996 DE. Получение микроудобрений. Кл 16с 1/00 от 5 декабря 1970.

74. Джалилов З.Х., Маннанова Р.А. Об использовании отходов производства цветной металлургии для получения двойного суперфосфата с полумикроэлементами // Узб.хим.ж. – 1973. – № 3. – С.11-12.

75. Патент № 239328 DE. Получение медьсодержащих микроудобрений. Кл. 16e, 9/02 от 6 мая 1970.

76. Пат. № 11571 JP. Получение удобрения, содержащего CaO, SiO₂, MgO и микроэлементы. Кл.4-Е0 от 27 мая 1969.

77. Патент № 3798020 US. Введение микроэлементов в жидкие фосфорные удобрения. Кл.71-1 опубликовано 19 марта 1974.

78. Патент № 188147 DE. Получение медьсодержащего суперфосфата. Кл. C05 B 402. Опубликовано 5 июля 1976.

79. А.с. № 518485 SU. Комплексное удобрение // Набиев М.Н., Хакимова В.К., Мухамеджанов М.А. (SU) / Опубликовано в Б.И. 1977. – № 13.

80. Джалилов З.Х., Маннанова Р.А., Мирзаев Ф.М., Набиев М.Н. Исследование взаимодействия нитратов микроэлементов с фосфорной кислотой // Изв.ВУЗов: сер. химия и хим. Технология. – 1972. – Т.15. – № 11. – С.1700-1702.

81. Гумбатов М. О., Курбанова З.Р., Изучение нейтрализующих свойств марганецсодержащего металлургического шлака // Наука XXI века. – 2016. Ежемесячное научное издание. «Редакция журнала "Наука XXI века"»: Химические науки. – Москва, 2017. – С. 187-188.

82. Гурбанова З.Р., Гумбатов М.О. Возможность использования отходов металлургической промышленности в производстве фосфорных удобрений // Вестник науки и образования. – 2017. – №3(27). – Том 2. – С.13-15.

83. Гурбанова З.Р., Гумбатов М.О., Гурбанов Э.А. Получение гранулированного фосфорного удобрения, обогащенного микроэлементами // Проблемы современной науки и образования. – 2017. – № 6 (88). Научно-методический журнал. – 2017. – С.17-19.

84. Гурбанова Зумруд Рамазан Кызы, and Гумбатов Магомед Орудж Оглы. "Фосфорные удобрения с добавками марганца" European research. – 2017– № 9 (32). – pp. 9-10.

85. Патент № 66060 PL. Получение фосфорных удобрений, содержащих микроэлементы. Кл. 16a 7/00 Опубликовано 25 августа 1972.

86. А.с. № 380626 SU. Способ получения сложного микроудобрения // Макриевич Г.Л., Березин В.А., Карпенко В.В. и др. (SU) / Опубликовано в Б.И. 1973.

87. Бозоджиев П., Иванов Д. Получение двойного суперфосфата, содержащего марганец // В сб. "Минеральны торове". – Варна, 1970. – София 1971. – С. 95-99.

88. А.с. №227336 SU. Способ получения гранулированного суперфосфата // Андрушко С.С., Кавпатская Р.Ш., Скоргенко А.В., Шапа Н.Ф. (SU) / Опубликовано в Б.И., 1968. – № 30.

89. Регламент Европейского Парламента и Совета Европейского Союза 2003/2003 от 13 октября 2003 г. Об удобрениях. – Глава II. – С. 3-15

90. Плышевский Ю.С. Ткачев К.В. Использование фосфогипса и травильных растворов, содержащих железный купорос для получения бесхлорного комплексного удобрения // Тезисы докладов научно-технической конференции «Экологические проблемы промышленных регионов»: сб.статей. – Екатеринбург, 2006. – С. 79.

91. Орехов И.И., Терещенко Л.Я., Ядацкая Я.К. и др. Способ получения бесхлорных сложных удобрений на оборудовании суперфосфатного производства. – В кн.: Оболовые фосфориты, как сырье для химической промышленности (Труды научн.-техн.конф.). – Таллин, 1968. – С. 187-197.

92. Стороженко П.А., Гусейнов Ш.Л., Малашин С.И. Нанодисперсные порошки: методы получения способы практического применения // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т.4. – № 1-2. – С. 27-39.

93. Патент 2000129533 RU, МКП C05B17/00, C05C9/00, C05G1/00/ Сложное гранулированное удобрение пролонгированного действия с

микроэлементами и способ его получения // Гаврилин Г.Ф. и др. (RU) / Оpubл. 10.11.2002.

94. Тагиров М.Ш. Хелаты перспективный вид удобрений в картофелеводстве // Достижения науки и техники АПК. – 2009. – №5. – С.33-35.

95. Янков А.В., Харлампида Х.Э. Получение нитрофоски, обогащенной микроэлементами, в качестве товара народного потребления (рост-1) // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №13. – С. 69-71.

96. Михайлова Л.А. Агрохимия: курс лекций. В 3 ч. Ч 1. Удобрения: виды, свойства, химический состав; М-во с.-х. РФ, федеральное гос. бюджетное образоват. учреждение высшего образов. «Пермская гос. с.-х. акад. им. акад. Д.Н. Прянишникова». – Пермь: ИПЦ «Прокрость», 2015. – 426 с.

97. Доскина Э.П. и др. Обработка и утилизация городских сточных вод: учебник. – Москва; Вологда: Инфра-инженерия, 2019. – 220 с.

98. А.с. № 865864 SU. Способ получения гранулированного аммонизированного суперфосфата // Печковский В.В., Кулешова С.И., Плышевский С.В., Зезюкин В.М., Калманович И.К., Козлова А.М. (SU) / Оpubл. в Б.И., 1983. – №35.

99. Гафуров К., Шамшидинов И.Т. Получение двойного суперфосфата на основе упаренной экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау // Узб.хим.ж. – 1993. – С. 75-79.

100. А.с. № 518485 SU. Комплексное удобрения // Набиев М.Н., Хакимова В.К., Мухамеджанов М.А. (SU) / Оpubл. в Б.И., 1976. – № 23.

101. А.с. № 509572 SU. Способ получения гранулированного удобрения // Хакимова В.К., Мухамеджанов М.А., Антонов А.С., Романова С.И. (SU) / Оpubл. в Б.И., 1976. – № 13.

102. А.С. № 389065 SU. Способ получения сложного удобрения // Борисов В.М., Лембриков В.М., Абрамова Е.М. и др. (SU) / Оpubл. в Б.И., 1973. – № 29.

103. А.с. № 648553 SU. Способ получения гранулированного аммонизированного суперфосфата // Набиев М.Н., Тухтаев С., Адылова М.Р., Усманов И.И. (SU) / Оpubл. в Б.И., 1979. – № 77.

104. А.с. № 861345 SU. Способ получения гранулированного аммонизированного суперфосфата // Набиев М.Н., Тухтаев С., Адылова М.Р., Усманов И.И. (SU) / Оpubл. в Б.И., 1981. – № 33.

105. А.с. № 1154256. SU. Способ получения медьсодержащего аммофоса // Семенова Л.Н., Якубов Р.Я., Сартаев У.Ш., Камалов К.М. и др. (SU) / Оpubл. в Б.И., 1983. – № 17.

106. А.с. № 1357406. SU. Способ получения медьсодержащего аммофоса // Оспанов Ж.О., Хусаинов Б.Т., Молдабеков Ш.М., Шапиро Л.Д. (SU) / Оpubл. в Б.И., 1987. – № 45.

107. Корф Д.М., Сугакевич И.П. Изучение растворимости в системе $\text{CuO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C // Ж. неорг. хим. – 1962. – Т. 7. – № 3. – С. 698-699.

108. Хорошун Г. В. Борьба с техногенными отходами в металлургии методом брикетирования / Г. В. Хорошун ; науч. рук. С. Н. Федосеев // Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения: сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции, г. Юрга, 17-19 ноября 2016 г. – Томск : Изд-во ТПУ, 2016. – С. 69-72.

109. Касимов, А.М. Безотходная технология извлечения цинка и железа из шламов газоочисток металлургического производства Текст./ А.М. Касимов, А.В. Лысюк, В.В. Диптан, В .А. Подойницын, Е.Н. Косцов, В.И. Лысов. // Сталь. 2000. - №4. – С. 122-125

110. Кинетическая модель процесса выщелачивания цинксодержащих шлаков серной кислотой, Colussi Agenio, Meriani Sergio, Monte Umberto// Hydromet., 1983, №1. – С. 61-67

111. Nunez С., Espiell F., Roca A. Извлечение меди, серебра и цинка из конвертерной пыли медеплавильного завода Huela хлоридным выщелачиванием.// Hydrometal., 1985, №1. – Р. 93-103

112. Frenay J.N., Hissel J. Щелочной способ извлечения цинка и свинца из пылей черной металлургии. // Rev. ATB Met 1984, №3. – P. 233-237

113. Марченко, Н. В. М30 Металлургия тяжелых цветных металлов [Электронный ресурс] : электрон. учеб. пособие / Н. В. Марченко, Е. П. Вершинина, Э. М. Гильдебрандт. – Электрон. дан. (6 Мб). – Красноярск : ИПК СФУ, 2009. – (Металлургия тяжелых цветных металлов : УМКД № 1821/1003–2008 / - С. 129-149.

114. Ахтамов Ф. Э., Нишинов Б. У. К вопросу переработки цинковых кеков // Теория и технология металлургического производства ТИТМП. - 2016. №1 (18)., С.69-72

115. Аллабергенов Р.Д., Ахмедов Р.К., Михайлов С.В. «Клинкер цинкового производства - новое промышленное полиметаллическое минеральное сырьё цветной металлургии и пути его комплексной переработки» //Узбекский химический журнал АН РУз. – Ташкент, 2012. - №3. -С. 43-49.

116.Тураев З. Рангли металлургия иккиламчи маҳсулотлари таркибидан микроэлементларни кислота эритмалари таркибига ўтказиш. «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» IV Республика илмий-амалий анжумани илмий мақолалари тўплами. - Термиз: ТерДУ, 2014 й.- I-қисм - Б. 73-76.

117.Тураев З. Исследование процесса извлечения компонентов вторичных возгонов экстракционной фосфорной кислотой. // «Минерал ўғитлар ва агрохимёвий воситалар ва уларни амалиётга жорий этиш» Республика илмий-амалий конференцияси материаллари тўплами. – Тошкент; ЎзР ФА УНК институти, 2010. - 60-62 б.

118. Шамшидинов И.Т. Исследование процесса переработки фосфоритов Каратау на концентрированные фосфорные удобрения по поточной технологии // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. – 2017. – № 3(36).

119. Shamshidinov I.T., Mamajanov Z.N. Use of low-grade of phosphorites at picking calcium and microelement containing nitrogen-phosphorus fertilizers // European Applied Sciences. – 2014. – N 3. – P.116-118.

120. Мухамеджанов М.А., Хакимова В.К., Вишнякова А.А. О поведении микроэлемента цинка в процессе получения аммофоса. // Узб.хим.ж. – Ташкент, 1971. - № 2. - С.15-16.

121. Патент №2393136 С 2 РФ. Способ производства удобрения с питательными микроэлементами // Пикуок Лоуренс Элан(US). Опубликовано 27.06.2010 Бюл.№ 18

122. Мухамеджанов М.А., Хакимова В.К., Вишнякова А.А. О взаимодействии микроэлемента меди с компонентами аммофоса.// Узб.хим.ж. – Ташкент, 1971. - №6. – С.11-12.

123. Хакимова В.К., Вишнякова А.А., Султанов С.А. Изучение форм соединений кобальта в процессе получения аммофоса. // Узб.хим.ж.- Ташкент, 1972. - № 1. - С. 3-4.

124. Джалилов З.Х., Маннанова Р.А., Мирзаев Ф.М., Набиев М.Н. Исследование взаимодействия нитратов микроэлементов с фосфорной кислотой. // Изв. ВУЗов, сер.химия и хим.Технология. - 1972, т.15. - № 11.- С.1700-1702.

125. Голощاپов М.В., Филатов Т.Н. Система $ZnO-P_2O_5-H_2O$ // Ж.неорг.хим. - 1969, т.14. - С.814-819.

126. Козина Т.М., Лепилина Р.Г. О взаимодействии растворимости в системе $ZnO-P_2O_5-H_2O$ при 25°C. // Ж.прикл.хим. - 1973, т.46. -№4. - С.812-816.

127. Василёв В.А. Методы сравнительного расчёта в курсе общей и неорганической химии: учеб. пособие / В. А. Василёв, Ю. Л. Супоницкий. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – С. 8-10.

128. Коренев Ю.М., Овчаренко В.П. Общая и неорганическая химия. Часть III. Основы химической термодинамики и кинетики. – М.: Издательство Московского университета, 2002. – С. 101-103.

129. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М: Химия, 1968. – 472 с.

130. Артемова Е.А., Капаев Г.И., Добрыднев С.В. Определение методом сравнительного расчёта М.Х.Карапетьянца термодинамических свойств

сложных оксидов металлов // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – Т. XXI. – № 9 (77). – С. 74-77.

131. Карапетьянц М.Х., Герасимов Я. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. – М. Изд-во Ленанд, 2014. - 403 с.

132. Жаркова Л.А., Герасимов Я.И. Приближенный расчет термодинамических характеристик вольфрамов и молибдатов двухвалентных металлов // ЖФХ. – 1961. – Т.35. – № 10. – С.2291-2296.

133. Клушина Т.В., Селиванова Н.М., Карапетьянц М.Х., Лапин В.В., Федяйнов Н.В. Теплоты образования селенитов цезия и франция. В.Кн.: Астахов К.В. Термодинамические и термохимические константы. – М.: Наука, 1970. – С. 69-71.

134. Беглов Б.М., Набиев М.Н. Приближенный расчет стандартных теплот образования полифосфатов аммония // Узб. хим. журн. – 1969. – №5. – С. 47-49.

135. Беглов Б.М. Приближенный расчет стандартных теплот образования полифосфатов калия // Узб. хим. журн. – 1969. – № 12. – С. 25-27.

136. Беглов Б.М., Набиев М.Н. Термодинамические свойства конденсированных фосфатов лития, рубидия цезия // Узб. хим. журн. – 1971. – № 3. – С. 15-17.

137. Селиванова И.М. Приближенный расчет стандартных изобарных образования потенциалов селенатов.// ЖНХ. – 1963, том 8. - № 8. - С.1826-1830

138. Беглов Б.М. Термодинамические свойства пирофосфатов двухвалентных металлов. Узб.хим.ж. Деп. в ВИНТИ № 590-74, от II марта 1974 г.

139. Усманов И.И., Тухтаев С., Адылова М.Р. Термодинамические свойства некоторых фосфатов меди, цинка и кобальта // Узб. хим. журн. – Ташкент, 1978. – № 6. – С. 25-29.

140. Turaev Z., Shamshidinov I.T., Usmanov I.I., Isakova O.M., Calculation of Thermodynamic Characteristics of Phosphates of Copper, Zinc and Cobalt., || International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology., Vol.6, Issue 8, August 2019., p.10484-10489.

141. Z.Turaev, I.T. Shamshidinov, I.I.Usmanov, O.M.Isakova and B.E.Sultanov. Termodinamical Analyse the Formation of Phosphates Copper, Zinc and Cobalt on the Base Double Superphosphate and Sulphates of Copper, Zinc and Cobalt. || Chemical Science Internatinal Journal., 28(1): 1-7, 2019; Article no. CSIJ. 51274

142. Дрозин Н.Н. Применение принципа Берггло для расчета стандартных энтропий твердых неорганических соединений // ЖФХ. – 1961. – Т. 35. – № 8. – С. 1789-1793.

143. Коган Б.С. Термодинамические свойства фосфатов калия. Сообщение 4. Теплоемкости фосфатов калия и фосфорных кислот при повышенных температурах // ЖФХ, Деп. В ВИНТИ. – № 2623-71.

144. Ландия Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. – Тбилиси: АН Груз. ССР, 1962. – 221 с.

145. Беглов Б.М. Теплоемкости фосфатов аммония при повышенных температурах // Узб. хим. журн. – Ташкент, 1972. – № 4. – С. 36-37.

146. Беглов Б.М., Беглова В.И. Теплоемкости конденсированных фосфатов лития, рубидия и цезия при повышенных температурах. // Узб.хим.ж. - Ташкент, 1973. - № 1. - С.32-35.

147. Усманов И.И., Тухтаев С, Адылова М.Р. Теплоемкости некоторых фосфатов меди, цинка и кобальта при повышенных температурах.// Узб.хим.ж. – Ташкент, 1981. - № 5. - С.55-56

148. Тураев З., Шамшидинов И. Т., Усманов И. И., Исакова О. М. Термодинамические характеристики кристаллических соединений кальция и соединений меди, цинка и кобальта // “Ўзбекистонда манзарали гуллар хилма-иллиги: муаммолар ва ютуқлар” мавзусидаги илмий-амалий анжумани материаллари тўплами. – Наманган, 2019 йил. – 321-323 бетлар

149. Тураев З., Шамшидинов И.Т., Усманов И.И., Получение медь- и цинксодержащего аммофоса с использованием некоторых видов вторичного сырья цветной металлургии и отработанных катализаторов / Сборник трудов I

Узбекско-Казахского Симпозиума «Актуальные проблемы развития химической науки и промышленности».- Ташкент, 2019. - С.147-152.

150. Тураев З., Шамшидинов И. Т., Усманов И. И., Исакова О. М., Арипова К.О. Изучение нитратно-фосфатных растворов, содержащие микроэлементы. // Life Sciences and Agriculture. Электронный научно-практический журнал. – № 2. – 2020. – С. 9-13.

151. Янков А. В., Харлампида Х. Э. Получение нитрофоски, обогащенной микроэлементами, в качестве товара народного потребления (рост-1) // Вестник Казанского технологического университета.- Казан, 2011. - №13. - С. 69-71.

152. Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. - М.: МГУ, 1987. - 188 с.

153. Тураев З., Усманов И.И., Таджиев С.М., Тухтаев С. Политерма растворимости системы $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-H}_2\text{O}$. // Современные проблемы контроля качества природной и техногенной сред: Материалы V международной (очной) научно-практической конференции /М-во обр. и науки РФ, ФГБОУ ВПО «Тамб. Гос. Ун-т им. Державина»; отв. Ред. А.В. Емельянов. - Тамбов: Издательский дом ТГУ им. Г.Р.Державина, 2012. - С. 71-72.

154. Накамото. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – С. 252-253.

155.С. С. Бацанов. Система электроотрицательностей металлов, вычисленных из силовых констант связей. / Журнал неорганической химии, Теоретическая неорганическая химия. - 2011, том 56. - № 6. - С. 962-968.

156. Ощеповский, В. В. Новый метод определения радиусов ионов с произвольными эффективными зарядами. // Журнал неорганической химии. - 2012, Т. 57. - № 2. - С. 253-261.

157. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости М.: Диалог-МГУ, 2000. - 292 с.

158. Краткий справочник физико-химических величин. Издание десятое, испр. и дополн. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой - СПб.: «Иван Федоров», 2003. - С. 193

159. А.Н.Харланов, М.И. Шилина, Инфракрасная спектроскопия для исследования адсорбционных, кислотных и основных свойств поверхности гетерогенных катализаторов., Учебное пособие, МГУ им. М.В. Ломонова, Москва, 2011,С.85-87.

160. Киргинцев А.К., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. - Л.: "Химия", 1972, 248 с. ил.

161. Дружинин И.Г., Муратов М. Растворимость одно- и двухкальцийфосфатов в воде. // Известия АН Киргизской ССР, 1972. - № 3. - С.43-44.

162. Чупахин, А. П. Ионные процессы в водных растворах. Часть 2. Осаждение, окислительно-восстановительные и обменные реакции: учеб. пособие / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск: РИЦ НГУ, 2015. – 113 с. С.14-31

163. Стась Н.Ф., Свинцова Л.Д. Химия растворов - Томск: Изд-во ТПУ, С77 2006. - 155 с.С.16-19

164. Викторов, В.В. Свойства ванадатов в водно-солевых системах и их практическое применение: учебное пособие / В.В. Викторов, Т.П. Сирина, Т.И. Красненко, Г.В. Соловьев. – Челябинск: Изд-во Челяб. гос. пед. ун-та, 2015. - 136 с.С.108-115

165. Амиров Р. Р. Неорганическая химия (Часть I): Курс лекций. Казань: К(П)ФУ, 2013. – 327 с.С. 134-138

166. Набиев М.Н., Усманов И.И., Тухтаев С, Адылова М.Р. Системы $\text{MeSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (Me-Cu, Zn, Co) при 30°C. // ЖНХ. – 1979. - т.24. - № 8. - С.2224-2228.

167. Тураев З., Шамшидинов И. Т., Усманов И. И. Растворимость сульфата меди в ортофосфорной кислоте в процессе получения микроудобрений. // «Вклад Университетской аграрной науки в инновационное развитие агропромышленного комплекса». Материалы 70-й Международной научно-практической конференции. - Рязань, 2019. – Часть 3. - С.378-381

168. З. Тураев, И. Шамшидинов, Х.Бакиева, Н.Саримсакова, И. Усманов. Исследование взаимодействия сульфатов меди, цинка и кобальта с

монокальцийфосфатом // “Озык - оькат махсулотлари хавфсизлиги, ресурс, энергия тежамкор ва инновацион технологиялар самарадорлиги” мавзусидаги Халқаро миқёсдаги илмий-техник конференция материаллари тўплами. – Наманган: НамМҚИ, 2019. – 22-24 бет.

169. Дружинин И.Г., Муратов М. Растворимость одно- и двухкальцийфосфатов в воде. // Известия АН Киргизской ССР. - 1972, № 3. – С. 43-44.

170. Усманов И.И., Тухтаев С, Адылова М.Р. Исследование влияния солей микроэлементов на физико-химические и механические свойства кислого и аммонизированного двойного суперфосфата. Узб. хим.ж. Деп. в ВИНТИ № 3609-76 от 12 октября 1976.

171. Набиев М.Н., Вишнякова А.А, Аммонизированный суперфосфат из фосфоритов Каратау. - Т.: АН УзССР, 1969. - 177 с. ил.

172. Вишнякова А.А, Фосфорные удобрения из Каратауских, Гулиобских и других фосфоритов. - Т.: Фан, 1973. - 235 с. ил.

173. Иванов Р.Н. Процесс аммонизации суперфосфата из фосфоритов Каратау. ЖПХ.- 1957, № 2. - С.15-18.

174. Набиев М.Н., Ерофеев В.Н., Пичхадзе Г.И. и др. Влияние температуры сушки на формы фосфора в двойном аммонизированном суперфосфата. // Ж.хим.пром.- 1970. - №6. - С. 438-440.

175. Маннанова Р.А., Джалилов З.Х., Мирзаев Ф.М., Набиев М.Н. Исследование процесса сушки двойного аммонизированного суперфосфата с микроэлементами. // Тез.докл. УШ Всесоюзной научной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений.- Одесса, 1972. - С.236.

176. Пестов Н.Е. Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных химических продуктов. - М., АН СССР, 1947. - 238 с. ил.

FOR AUTHOR USE ONLY

**More
Books!**



yes
I want morebooks!

Buy your books fast and straightforward online - at one of world's fastest growing online book stores! Environmentally sound due to Print-on-Demand technologies.

Buy your books online at
www.morebooks.shop

Покупайте Ваши книги быстро и без посредников он-лайн – в одном из самых быстрорастущих книжных он-лайн магазинов! окружающей среде благодаря технологии Печати-на-Заказ.

Покупайте Ваши книги на
www.morebooks.shop

KS OmniScriptum Publishing
Brivibas gatve 197
LV-1039 Riga, Latvia
Telefax: +371 686 20455

info@omniscryptum.com
www.omniscryptum.com

OMNIScriptum



FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY