

На правах рукописи

КАРАПЕТЯН Кирилл Гарегинович



**ТЕХНОЛОГИЯ УДОБРЕНИЙ И БИОСОРБЕНТОВ
НА ОСНОВЕ ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ**

Специальность 05.17.01 – Технология неорганических веществ

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук**

Санкт-Петербург – 2020

Работа выполнена в федеральных государственных бюджетных образовательных учреждениях высшего образования «Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет)» и «Санкт-Петербургский горный университет»

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор

Коган Вадим Ефимович

Официальные оппоненты: Петропавловский Игорь Александрович

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико – технологический университет им Д.И. Менделеева», г. Москва, кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, профессор

Яценко Елена Альфредовна

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (Новочеркасский политехнический институт) им. М.И.Платова», кафедра общей химии и технологии силикатов, заведующая кафедрой.

Удалов Юрий Петрович

доктор химических наук, профессор федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра общей химической технологии и катализа, профессор

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г.Шухова», г. Белгород

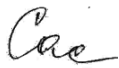
Защита диссертации состоится 14 октября 2020 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета ГУ 212.224.15 Горного университета по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я линия, д.2, ауд. № 1171а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 14 июля 2020 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета



Салтыкова

Светлана Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Одним из приоритетных направлений стоящих перед человечеством в XXI веке стало решение экологических проблем. Национальный проект «Экология», утвержденный 7 мая 2018 года президентом РФ, включает в себя цели и стратегические задачи экологического развития России до 2024 года. Глобальная цель данного проекта – существенно уменьшить негативное, техногенное воздействие на окружающую среду.

Широко используемые в настоящее время в России удобрения в основном поликристаллические. В результате вымывания и выветривания их внесение не обеспечивает полноценную подкормку растений и часто приводит к ухудшению экологического состояния окружающих сельскохозяйственные угодья территорий и водоемов.

В то же время фосфатные стеклообразные материалы в широкой области составов отличаются высокой биологической активностью и умеренной растворимостью под действием почвенных растворов. Они могут быть модифицированы микроэлементами, необходимыми для конкретных типов сельскохозяйственных культур и в соответствии с регионом их использования, что свидетельствует об актуальности изучения новых областей их применения, таких как промышленные технологии производства фосфатных стекол для удобрений и биосорбентов для нефтеочистки загрязненных территорий. Их комплексное использование в указанных областях будет способствовать рациональному природопользованию, решению сложнейших задач по рекультивации почвы и очистке воды от нефтепродуктов.

До настоящего времени фосфатные стеклообразующие системы наиболее часто находили практическое применение в оптике и лазерной технике. Фосфатные стекла для данных целей синтезировались в ограниченных количествах, так как при этом не требуется получения значительных объемов стекломассы. Однако для расширения областей применения данных материалов необходима была разработка и внедрение технологии крупнотоннажного производства фосфатных стекол. Значимость любой разработки для ее практической реализации определяется экономическими факторами. В связи с этим следует подчеркнуть, что в Северо-Западном регионе

имеется недорогое природное сырье, перспективное для синтеза предлагаемых материалов – основные продукты и переработанные отвалы горно-обогатительных предприятий Кольского полуострова, Ковдорского и Кировского месторождений.

Решение по созданию и производству нового вида стеклообразных фосфатных материалов, используемых для удобрений, было принято в Российской Федерации Президентским советом РФ и закреплено решением Палаты по экологии и природным ресурсам РФ. Потребность в удобрениях данного типа оценена в 50000 тонн в год, что подтверждало необходимость разработки составов фосфатных стекол с комплексом заданных физико-химических свойств и эксплуатационных параметров, а также технологии их серийного производства.

Заинтересованность правительств стран ЕС в материалах такого класса выразилось в открытии проекта МНТЦ по рекультивации земель Германии, подверженных техногенному загрязнению. В этом случае первостепенную роль играли вспененные стеклообразные фосфатные материалы с иммобилизованными на них штаммами микроорганизмов – деструкторов углеводородов, нефтепродуктов. Использование данных материалов позволяет восстановить нарушенные биосеннозы на землях, пострадавших от нерационального использования. В настоящее время только на территории Европы около 1 млн. гектар земли загрязнены и требуют скорейшей рекультивации, так как идет дальнейшее расширение разрушенных территорий за счет эрозии почвы и заболачивания территорий.

Степень разработанности темы. Работы по комплексному исследованию фосфатных стекол, способствующие расширению сферы их использования (минеральные удобрения, биосорбенты), и их крупнотоннажный промышленный выпуск, до настоящего времени практически отсутствовали. Отмеченное обусловлено рядом причин: научной направленностью исследователей, традиционно занятых в области разработки минеральных удобрений, с одной стороны, и необходимостью обращения для создания таких удобрений к специальным видам фосфатных стекол, с другой стороны, что до начала широкого использования конверсионных технологий было невозможно. При этом следует учитывать, что природа стеклообраз-

ного состояния, понимание процессов стеклообразования на атомно-молекулярном уровне, и теоретические основы получения фосфатных стекол находятся еще в стадии изучения.

Цель и задачи работы. Целью работы являлась разработка стеклообразных фосфатных удобрений и технологии их синтеза в промышленных объемах. Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- исследование фосфатных и силикофосфатных стеклообразующих систем и подбор оптимальных составов стекол, пригодных для промышленного получения и использования в качестве удобрений и биосорбентов;
- разработка промышленных технологий синтеза фосфатных стекол в ваннах стекловаренных печей, а также технологий получения пеностекол на их основе для использования в качестве биосорбентов нефтепродуктов;
- установление технологических особенностей синтеза и закономерностей, необходимых для формирования параметров технологического процесса с использованием сырья горно-обогатительного цикла апатитового производства;
- внедрение промышленной технологии, проведение апробации, разработка технических условий серийного производства стеклообразных фосфатных удобрений, с последующим выпуском продукции;
- проверка эффективности фосфатных стеклообразных удобрений и биосорбентов на их основе, натурные испытания, с целью оценки возможности их использования в различных областях применения.

Научная новизна работы

1. Проведено химико-технологическое исследование свойств и структуры стекол в системах $K_2O-(Mg,Ca)O-P_2O_5$ и $K_2O-(Mg,Ca)O-P_2O_5-SiO_2$, которое обеспечило понижение летучести компонентов в процессе варки и снижение кристаллизационной активности стекломассы. Применение сырья горно-обогатительного цикла апатитового производства для получения шихты, изучение особенностей синтеза фосфатных стекол в ваннах стекловаренных печей, использование оригинальных конструкций печей и специальных огнеупоров привело к созданию технологии серийного производства стеклообразных фосфатных удобрений. Разработанные материалы включены в «Государ-

ственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории РФ» под названием удобрение - «Агровитаква-AVA».

2. Исследование свойств и структуры фосфатных стекол показало, что их растворимость растет по мере увеличения содержания в них фосфора, а введение в фосфатные системы добавок диоксида кремния, не приводящих к образованию второй фазы, способствует уменьшению скорости растворения. Однако, если стекло становится двухфазным (содержание SiO_2 более 3 мол.%), его растворимость падает при одновременном росте скорости растворения, что обусловлено выделением кристаллической фазы включающей диоксид кремния, которая практически нерастворима и имеет размеры порядка 200 нм. Возможность регулирования скорости растворения фосфатных стекол легла в основу разработки фосфатных удобрений с заданными параметрами растворимости.

3. Предложен параметр GGC (обобщенный состав стекла), который отражает общее число связей металлов (K, Mg, Ca) с одним атомом фосфора через немостиновые атомы кислорода. Установлен линейный характер зависимости pH насыщения и скорости растворения в воде и растворах лимонной кислоты от состава стекол (GGC), что перспективно при синтезе стекол с заданными, функциональными свойствами.

4. Изучена кинетика растворения фосфатных стеклообразных материалов в различных условиях, что создало предпосылки для разработки конкретных составов стеклообразных удобрений. Показано, что при растворении образцов в форме пластины, при постоянном перемешивании, кинетика растворения близка к уравнению нулевого порядка, а для образцов в форме куба и сферы, с изменяющейся в ходе растворения поверхностью, кинетические уравнения отвечают первому порядку.

5. Разработана модель процесса растворения гранулы стеклообразного удобрения. Высказано предположение о механизме ее послойного растворения в почве (при аппроксимации гранулы сферой), включающем ионный обмен щелочного иона с ионами водорода, гидролитическое разрушение полианионной сетки, электролити-

ческую диссоциацию в диффузионной зоне, сопровождаемую ростом биомассы и растворением в ней питательных веществ.

6. Методом капиллярного электрофореза (КЭ) изучена кинетика выхода катионов и анионов в раствор с учетом взаимодиффузии. Установлено эмпирическое кинетическое уравнение для вычисления переходящего из стекла в раствор количества ионов через 1 см^2 поверхности сферической гранулы за любое заданное время, что является важным параметром расчета дозировки необходимых питательных веществ для растений. Предложено выражение для определения времени полного растворения образцов стеклообразного удобрения.

7. Показано, что в отличие от поликристаллических удобрений, растворяющихся с высокой скоростью по границам зерен, стеклообразное состояние приводит к равномерному растворению гранул удобрения, обеспечивая их низкую скорость растворения с постепенным высвобождением в почву питательных веществ. Установлена высокая эффективность применения разработанных фосфатных стеклообразных удобрений, обусловленная тем, что данные удобрения не имеют балласта в своем составе, содержат только вещества необходимые для роста растений. Их составы могут быть модифицированы для различных культур и почв, а кинетика растворения зависит от температуры, что приводит к саморегуляции выхода питательных веществ в почву в период вегетации растений.

Теоретическая и практическая значимость работы. Получены результаты, на основании которых созданы технологии промышленного синтеза фосфатных стекол в ваннах стекловаренных печах и методы получения, на основе их порошковой фракции, фосфатных пеностекол, что обеспечило их использование в новых областях: экологически безопасные фосфатные удобрения пролонгированного действия и биосорбенты нефтепродуктов на основе вспененных фосфатных стекол.

Результаты работы внедрены на ООО «Светлана-Маловишерский стекольный завод», ОАО «Фосфорит» «Промышленная группа «Фосфорит», на Волховском химическом заводе и на ООО «Гранглас» (г. Рыбинск), что подтверждается актами о внедрении результатов диссертационной работы в производство и сов-

местными патентами. Стеклообразные фосфатные удобрения и биосорбенты прошли успешные натурные испытания. Эффективность разработанного удобрения и положительное влияние на микрофлору почв подтверждено испытаниями на 77 видах растений в разных регионах страны. В рамках проекта МНТЦ с помощью фосфатных стекол, используемых в качестве фосфатных удобрений и биосорбентов, созданных на основе вспененных фосфатных стекол проведены работы по рекультивации земель Германии, подверженных техногенному разрушению. Показано, что использование данных материалов позволяет восстановить нарушенные биоценозы на почве, загрязненной различными видами углеводов.

Методология и методы исследования. В основе методологии проведенного исследования лежит его условное деление на несколько частей. В первой части проведено исследование стекол, синтезированных в лабораторных условиях при использовании различных рецептурно-технологических параметров, во второй – стекол, полученных в полупромышленных условиях. В третьей части разработаны промышленные технологии синтеза стекол в ваннах стекловаренных печах и изучены их свойства. По аналогичной схеме проведена отработка технологии получения вспененных фосфатных стекол.

Изучены основные эксплуатационные характеристики фосфатных и силикофосфатных стекол (в частности их плотность, растворимость, селективное выщелачивание, нефтепоглощение). Для определения структуры и свойств исследуемых объектов использованы рентгеноструктурный анализ, анализ методом КЭ, дифференциальный термический анализ (ДТА), электронномикроскопическое исследование, дисперсионный рентгеновский микроанализ, Фурье-ИК-спектроскопия и ЯМР-спектроскопия. Изучена структура поверхности зерен стекла после дробления. Проведены агрохимические исследования в натуральных условиях и на закрытом грунте.

Полученные результаты объяснены в рамках современных научных теорий и взглядов и дополняют их применительно к выбранной тематике исследования.

Положения, выносимые на защиту:

1. Исследования свойств и структуры фосфатных и силикофосфатных стеклообразующих систем, позволившие получить комплекс-

ные стеклообразные фосфатные удобрения и биосорбенты для очистки территорий загрязненных нефтепродуктами.

2. Экспериментальная кинетика и модели растворения фосфатных стекол. Методология, положенная в основу подбора оптимальных составов стекол для удобрений, соответствующих по кислотно-основным характеристикам и кинетике растворения материалу, необходимому для использования в данной области.

3. Предложены составы фосфатных стеклообразных удобрений, произведен подбор оптимальных по ряду параметров сырьевых материалов, оборудования и огнеупоров. Разработаны технологии их промышленного получения в ваннах стекловаренных печах и технические условия для серийного выпуска.

4. Технологии получения вспененных фосфатных стекол для биосорбентов, отличающиеся по основным параметрам от традиционных методов получения силикатного пеностекла. Разработка на основе вспененных фосфатных стекол биосорбентов с иммобилизованными на их поверхности микроорганизмами - деструкторами нефти, для комплексной очистки загрязненных нефтепродуктами территорий.

6. Результаты агрохимических и биохимических исследований использования стеклообразных фосфатных удобрений и биосорбентов, подтверждающие эффективность разработанных материалов.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов подтверждена их воспроизводимостью, согласованностью, применением современных методов анализа, использованием стандартной измерительной аппаратуры и стандартизованных методик, соответствием результатов современному уровню знаний в исследуемой области науки.

Апробация работы была осуществлена на следующих конференциях и конгрессах: Юбилейная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и сотрудников института (СЗПИ, Санкт-Петербург, 2000), III Международная научно-практическая конференция «Экономика, экология и общество России в 21-м столетии» (Санкт-Петербург, 2001), Юбилейная научно-техническая конференция АИН РФ (Санкт-Петербург, 2001), II международный конгресс химических технологий (Санкт-Петербург, 2001), Всероссий-

ская научно-практическая конференция «Новые технологии в металлургии, химии, обогащении и экологии» (Санкт-Петербург, 2004), II Международная конференция «Образование, исследования, внедрение» (Варна, Болгария, 2004), Всеукраинская конференция (Алушта, 2004), Congreso Internacional Sobre “Agricultura de Conservación”, (Cordoba, Spain, 2005), 2nd International Conference on the Valorization of Phosphates and Phosphorus Compounds (COVAPHOS II) (Marrakech, Morocco, 2006), 16th International Scientific Symposium “Ecology-2007” (Sunny Beach, Bulgaria, 2007), Международная конференция «Комплексная безопасность» (Москва, 2009); IV, V Всероссийские конференции «Химия поверхности и нанотехнология»; (Хилово, Псковская обл., 2009, 2012), VI Санкт-Петербургский конгресс «Профессиональное образование, наука, инновации в XXI веке» (Санкт-Петербург, 2012), X, XI Всероссийские научно-практические конференции с международным участием «Современные проблемы горно-металлургического комплекса» (Старый Оскол, 2013, 2014), 61, 62 Всероссийские научно-практические конференции химиков с международным участием «Актуальные проблемы химического и экологического образования» (Санкт-Петербург, 2014, 2015), European Chemistry Congress (Rome, Italy, 2016), 16th, 17th, 18th, 19th International Multidisciplinary Scientific GeoConferences SGEM-2016, SGEM-2017, SGEM-2018, SGEM-2019 (Albena, Bulgaria), V Международная научная экологическая конференция (Краснодар, 2017), International Conference on Innovations and Prospects of Development of Mining Machinery and Electrical Engineering, IPDME 2018 (Saint-Petersburg, 2018).

Часть диссертационного исследования проведена в рамках выполнения проекта Международного научно-технического центра (МНТЦ) № 2428 «Стеклообразные экологически чистые удобрения пролонгированного действия; выполнения государственного задания Минобрнауки России по проекту № 4.982.2014/К «Развитие термодинамической и кинетической теории межфазного ионного обмена применительно к природным и промышленным объектам и госбюджетной НИР №15.50.15, этап 3 «Разработка физико-химических основ получения стеклообразных нефтесорбентов органической и неорганической природы».

Публикации по работе. В рамках выполнения диссертационной работы соискателем опубликовано 58 печатных работ, в том числе 15 статей в индексируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ - 5, в статьях изданий, индексируемых в международных базах данных (Web of Science и Scopus – 2, Scopus – 8), 1 монография, 8 патентов РФ на изобретения и 1 патент РФ на полезную модель, которые соответствуют паспорту специальности 05.17.01- Технология неорганических веществ.

Объем и структура работы.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, 11 приложений. Работа изложена на 330 страницах машинописного текста, содержит 24 таблицы, 102 рисунка, список литературы из 303 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе (обзор литературы) приведены основные сведения о промышленных поликристаллических удобрениях, и технологии их производстве. Рассмотрены различные виды фосфатных удобрений, плавленные фосфаты, как наиболее близкий материал к представленному в диссертации объекту исследования.

Указаны основные работы по строению стекла. Рассмотрена теория химически микронеоднородного строения стекла, определяющая в современных воззрениях на строение стекла. Особое внимание уделено строению и свойствам фосфатных стекол.

Во второй главе рассмотрена методика эксперимента.

В лабораторных условиях стекла синтезировали при 1200 – 1300°C в кварцевых тиглях в течение одного часа при перемешивании. В крупнолaborаторных условиях синтез стекол проводился при 1100 – 1150°C в горшковых печах с газовым обогревом (шамотные тигли объемом 30 литров). Позитивные результаты были достигнуты при использовании жидкой шихты, полученной на основе ортофосфорной кислоты.

Вспенивание стекол в лабораторных условиях проводили в горизонтально расположенной трубчатой печи в «кипящем слое», температура, вдоль оси, которой могла изменяться в диапазоне 150 – 700 – 150 °C. Крупнолaborаторные работы были выполнены в туннельной печи длиной 7000 мм с конвейерной лентой с регулируемой скоростью движения. Температура в центральной зоне печи ~ 580°C.

Определение аналитического состава стекол проводилось для P_2O_5 по ГОСТ 20851.2-75, для K_2O – по ГОСТ 20851.3-93, а для остальных ингредиентов стекла атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой. Расхождение составов синтезированных стекол, по синтезу и анализу не превышало 1,0 – 1,5 %.

Эксперименты по кинетике растворения стекол проводились по ряду методик: 1 - скорость растворения стекол изучалась на плоских образцах при перемешивании в интервале температур (20-100) °С; 2 - порошок стекла растворяли в 50 мл растворителя с перемешиванием; 3 - образцы размером $25 \times 15 \times 8$ мм³ растворяли в 30 мл растворителя без перемешивания, в течении 200 часов. Все методики предусматривали контроль pH растворителя. Разделение катионов и анионов в растворе проводили методом КЭ на приборе «Капель» (ГК «ЛЮМЭКС», г. Санкт-Петербург). Плотность стекол определялась методом гидростатического взвешивания в толуоле. Рентгеноструктурный анализ в сочетании с фазовым проведен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 с параболическим зеркалом на рентгеновском монохроматическом излучении $CuK\alpha_1$ с длиной волны $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Электронномикроскопические исследования выполнены на сканирующем электронном микроскопе Supra 55 VP фирмы Carl Zeiss (Германия). Дисперсионный рентгеновский микроанализ проведен на приставке EDX 80 фирмы Oxford Instruments Nano Analysis (Великобритания). Дифференциальный термический анализ (ДТА) выполнен на дериватографе системы F. Paulik, Y. Paulik, L. Erdey фирмы MOM (Венгрия). Регистрацию Фурье-ИК спектров пропускания проводили на спектрометрах ФСМ-1201 (ООО "Инфраспек", г.С.-Петербург) и IFTS 1750 (Перкин Элмер, США). Структура зерен стекла изучалась с использованием микроскопа Keyence VK-x200.

В третьей главе рассмотрены результаты разработки составов фосфорсодержащих стеклообразных удобрений и вспененных стекол.

Разработка составов фосфатных и силикофосфатных стекол

Исследованы стекла системы с общим составом (в мол. %), который может быть изображен в виде пирамиды (рисунок 1) и в виде формулы $x_2KPO_3 \cdot yCa(PO_3)_2 \cdot zMg(PO_3)_2 \cdot K_2O \cdot 3SiO_2$, где $x+y+z+m=100$.

Составы стекол, соответствующие $x, y, z = 0, 10, 20, 40, 60, 100$ и $m = 0, 10$, расположены на двух сечениях пирамиды (серия 1, $m = 0$ и серия 2, $m = 10$ на рисунке 1). Помимо данных стекол были синтезированы стекла серии 0, отличающиеся от стекол серии 1 содержанием калия: $x\text{KPO}_3 \cdot y\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 \cdot z\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ и $x2\text{KPO}_3 \cdot y\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 \cdot z\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$.

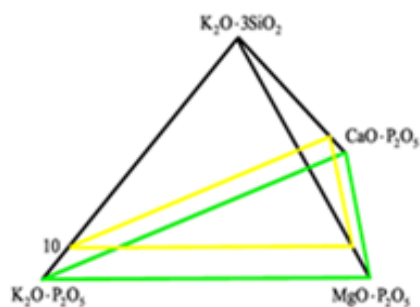


Рисунок 1 – Исследованные составы стекол: сечение, контуры которого выделены зеленым цветом, – стекла серии 1; сечение, контуры которого выделены желтым цветом, – стекла серии 2

Температура стеклования для полученных образцов определялась с помощью ДТА. Кривые ДТА имеют низкотемпературные экзотермические пики, соответствующие кристаллизации стекол, за которыми следуют эндотермические пики, отвечающие плавлению. В качестве начальной модели растворения стекла была выбрана модель, по которой происходит линейный рост растворенного слоя h со временем τ (1).

$$h \tau \sim \alpha \tau, \quad (1)$$

где α – константа, характеризующая скорость растворения стекла.

В рамках формальной кинетики скорость растворения должна быть пропорциональной концентрациям ионов H^+ и OH^- .

Показано, что температурная зависимость константы скорости растворения стекла может быть представлена как (2)

$$k = \alpha_0 K_w^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) = 7,68 \cdot 10^{-3} \alpha_0 \exp\left[-\left(3444 + \frac{\Delta H_a}{R}\right)/T\right], \quad (2)$$

где α_0 – константа; ΔH_a – энтальпия активации растворения стекла.

ΔH_a и α_0 являются характеристиками стекла, а не системы «стекло – растворитель», и определяются по кинетике растворения стекла. Поскольку растворение стекла происходит только с поверхности образца, форма кинетических кривых $m \tau$ должна зависеть от геометрии образца и для того, чтобы определить ΔH_a и α_0 стекла, изготовленного в

виде образцов определенной формы, необходимо использовать соответствующий формализм при обработке кинетических кривых.

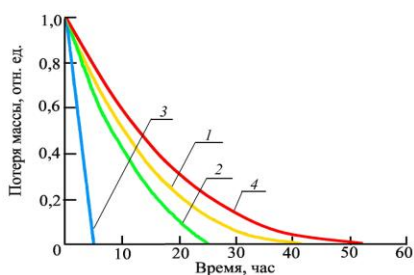


Рисунок 2 – Результаты моделирования кинетики растворения образцов с различной геометрией: 1 – куб (1×1×1); 2 – полукуб; 3 – полоска; 4 – сфера

Рисунок 2 иллюстрирует результаты моделирования кинетики растворения образцов различной формы, но с одинаковой начальной массой. Показано, что плоская форма образцов в наибольшей степени подходит для изучения кинетики растворения, так как в процессе растворения поверхность образцов практически не меняется (в отличие от других форм образцов, где начинают преобладать углы и

криволинейные поверхности с повышенной скоростью растворения), кривые растворения описываются линейной зависимостью, $m \tau \sim k\tau$, а константы скорости растворения могут быть определены из наклона кинетических кривых.

Полученные экспериментальные кинетические кривые линейны. Малые отклонения от линейности связаны с изменением pH в процессе растворения, рисунок 3, стекло содержащее: K₂O 20%, MgO 20%, CaO 10%, P₂O₅ 50% (мол %).

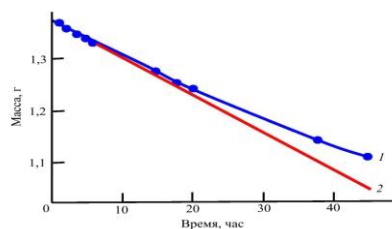


Рисунок 3- Сопоставление экспериментальной кривой растворения (1) с кривой растворения (2), полученной моделированием без учета изменения pH

Увеличение кислотности растворителя при растворении стекол препятствует жизнедеятельности микроорганизмов и азотфиксирующих бактерий. Поэтому были проведены исследования по разработке составов стекол, обеспечивающих pH растворителя между 5 и 7. Была синтезирована серия стекол соответствующих мета - и дифосфатам

(таблица 1), так как проведенные ранее исследования показали, что

изменение составов стекол от мета - к ди - и ортофосфатам обеспечивает pH растворителя между 5 и 7.

При этом был введен обобщенный параметр состава стекла - GGC, который может быть вычислен с помощью выражения (3),

$$GGC = \sum m_i X_i / Y, \quad (3)$$

где m_i и X_i – валентность ионов металла Me_i и молярная доля оксида металла в стекле, а Y – молярная доля P_2O_5 в стекле.

Исследование кинетики растворения стекол, проведенное в воде и 2 мол % и 10 мол % растворах лимонной кислоты показало качественно похожие результаты. Установлено, что скорость растворения увеличивается как с ростом концентрации лимонной кислоты в растворителе, так и с повышением содержания P_2O_5 в стекле. На основании проведенного анализа связи между составом и скоростью растворения стекол была предложена эмпирическая зависимость, для корректировки состава стеклообразных удобрений. Этот анализ базируется на представлении структуры данных стекол в виде суперпозиции двух структурных группировок: мета - и дифосфатной.

Таблица 1– Базовые составы стекол с различным содержанием P_2O_5

Тип стекла	Мол. %					GGC	Примечания
	P_2O_5	K_2O	MgO	CaO	SiO_2		
GOa	33,33	33,3	22,2	11,1	0	2,00	-
GOh	36,84	31,6	10,5	21,1	0	1,71	-
GOg	40,00	30,0	10,0	20,0	0	1,50	-
GOi	42,86	28,6	9,5	19,0	0	1,33	-
GOn	39,40	29,6	9,9	19,7	1,5	1,58	-
GOk	38,80	29,1	9,7	19,4	2,9	1,65	-
GOj	38,10	28,6	9,5	19,0	4,8	1,75	Опалесценция
GOl	37,70	28,3	9,4	18,9	5,7	1,80	Опалесценция
GOm	36,70	27,5	9,2	18,3	8,3	1,95	Опалесценция

Рисунки 4 и 5 иллюстрируют линейные зависимости значений насыщения pH растворителя, и скорости растворения от GGC стекол. Линейный характер зависимостей технологических параметров от GGC удобен для синтеза стекол с заданными свойствами.

В случае исследуемых фосфатных стекол ликвидационный фазо-

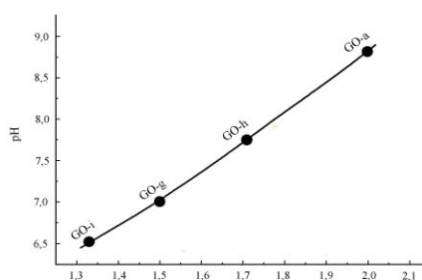


Рисунок 4 – Значение насыщения pH растворителя в зависимости от GGC стекол, не содержащих диоксид кремния

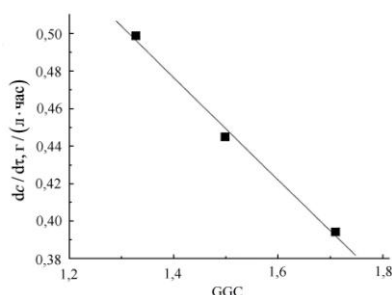


Рисунок 5 – Скорость растворения стекол без диоксида кремния в зависимости от GGC фактора.

вый распад наблюдается при введении в систему диоксида кремния.

Проведенный рентгеноструктурный анализ в сочетании с рентгенофазовым анализом показал, что все двухфазные стекла, практически аморфны. Введение в базовый состав стекол, диоксида кремния сужает область стеклообразования и приводит к появлению области несмешиваемости. Двухфазная структура стекол влияет на кинетику

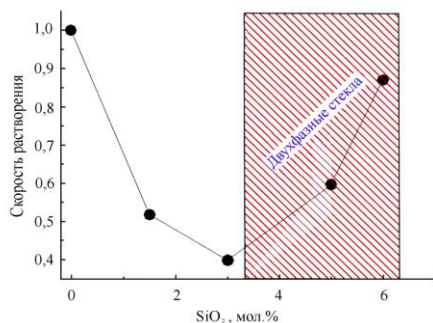


Рисунок 6 – Нормированная зависимость скорости растворения стекла GOG в воде от концентрации добавленного диоксида кремния

растворения. Как видно из рисунка 6, малые добавки диоксида кремния, введение которых в стекло не приводит к образованию второй фазы, способствуют уменьшению скорости растворения. Однако, как только стекло становится двухфазным, его растворимость падает при одновременном росте скорости растворения. Это явление можно объяснить тем, что структура силикофосфатных стекол формируется за счет суперпозиции двух полиэдров

фосфатных и силикатных. При этом следует учитывать практически полную нерастворимость силикатной матрицы в воде. В ходе ликви-

ции выделяющаяся фаза включает, в основном, нерастворимый диоксид кремния, оставшееся стекло обогащается фосфатными полиэдрами, что и приводит к резкому росту скорости растворения ликвирующего стекла.

Вязкость двухфазного стекла подчиняется закону Ньютона и, следовательно, можно предположить, что размер включений второй фазы довольно мал. Нормализованный элементный состав поверхности стекла, полученный методом дисперсионного рентгеновского микроанализа, подтверждает обогащение выделившейся фазы кремнием. Среднее содержание кремния в выделившейся фазе составляет 4,1 мас. %, в то время как в основной фазе оно составляет 0,76 мас. %. Электронномикроскопическое исследование подтвердило, что размеры выделившейся фазы, не превышают 200 нм.

Так как формами, наиболее усвояемыми растениями, являются мета- и полифосфаты нами были проведены комплексные исследования по изучению стекол базисной системы $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5$ (мол. %) в области, приведенной на рисунке 7. В результате исследований и изучения влияния микродобавок на свойства базис-

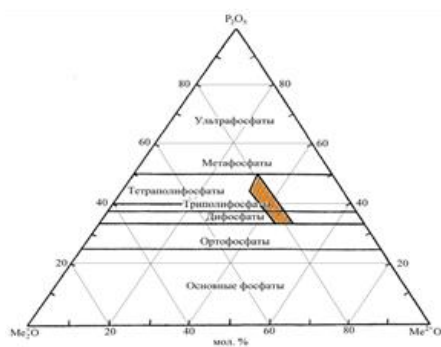


Рисунок 7 Область разработанных составов базисной системы $K_2O - (Mg,Ca)O - P_2O_5$ (мол.%) (заштрихована) на схеме тройной диаграммы

ных стекол было установлено, что скорость растворения стекол растет с ростом содержания фосфора и не зависит от содержания микроэлементов. На основании этих исследований были разработаны составы для получения неорганических стеклообразных фосфатных удобрений действия (AVA), содержащие (мас.%): P_2O_5 48 – 55 %, K_2O 14 – 25 %, CaO 8 – 14 %, MgO 4 – 12 %, микродобавки 3-5%: Si, B, S, Fe, Co, Mo, Zn, Cu, Mn, Se.

Синтезированные фосфатные стекла для удобрений, как в лабораторных, так и в промышленных условиях, рентгеноаморфны и по

данным электронномикроскопических исследований практически не содержат кристаллических включений.

Для стекла AVA был получен Фурье-ИК-спектр пропускания. При отнесении полос спектров учтено, что в щелочных фосфатных стеклах образуются щелочнофосфатные структурные химические единицы. Исходя из этого, Фурье-ИК-спектр стекла AVA был сопоставлен со спектрами стекол системы $K_2O-P_2O_5$. Это сопоставление показало, что в стеклообразном удобрении содержится смесь мета- и дифосфатов формы, наиболее усвояемые растениями (рисунок 8).

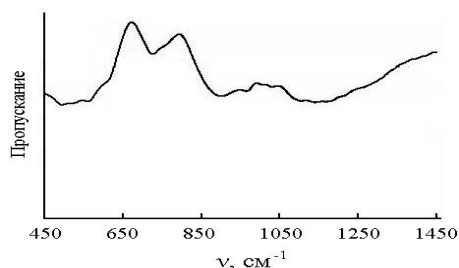


Рисунок 8 – Фурье-ИК-спектр пропускания стекла AVA

Для фосфорсодержащего стеклообразного удобрения степень перехода P_2O_5 в лимоннорастворимую форму

$K_{\text{лим}} = 73,2 \%$, в ацетатрастворимую форму – $K_{\text{ац}} = 59,1 \%$. Таким образом, полученные удобрения являются лимонно- и цитраторастворимыми, с высоким содержанием «усвояемого» P_2O_5 . Способность фосфатных стекол эффективно поддерживать жизнедеятельность азотфиксирующих бактерий на его поверхности обеспечивает наличие азота в почве даже при его отсутствии в составе удобрения.

Рассмотренные модели растворения стекол используемых для фосфатных стеклообразных удобрений являются начальным приближением, в которых процесс растворения это гидролитический разрыв мостиковых связей $-P-O-P-O-P-$ с внедрением ионов воды и образованием кислотных групп. Данная модель хорошо описывает только растворение образцов стекла формы тонкой пластинки. Поэтому, для решения практических задач по анализу удобрений, где гранулы в основном имеют сферическую форму необходимо было разработать модель растворения, учитывающую ряд факторов имеющих место в естественных условиях.

Теоретические предпосылки разработки промышленной технологии получения стеклообразных фосфатных удобрений

Стремление обеспечить максимальное нахождение всех компонентов стеклообразного удобрения в формах, наиболее усвояемых растениями, привело к тому, что разработанные составы стекол находились вблизи границы области стеклообразования. Поэтому даже незначительные отклонения от технологического режима могли привести к кристаллизации стекломассы. Более того, высокая летучесть оксида фосфора(V) не позволяла использовать при синтезах в промышленных условиях традиционные способы подготовки шихты. Следовало учитывать летучесть составляющих исходных сырьевых материалов по CO_2 и H_2O . Для решения этих задач были изучены процессы термического разложения и определены области существования различных фаз ряда двойных солей. Установлено, что оптимальными температурными интервалами для спекания являются: 200 – 300°C для $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$; 500 – 700°C для $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ и 400 – 600°C для $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$, так как при более высоких температурах происходит термическое разложение и плавление солей. Полученные экспериментальные данные позволили установить оптимальные температуры обработки шихты и снизить энергетические затраты при варке стекла.

Проведены исследования по подбору наиболее эффективного оборудования для получения гранул удобрения путем дробления стекломассы. Результаты испытаний продемонстрировали превосходство технологии вибрационного дробления. Выход порошковой фракции после дробилки ВКД-450 составил 10,5%, что значительно меньше, чем в случае щековой или валковой дробилки. Дробление стекломассы в промышленных условиях осуществлялось на дробилках производства НПК «Механобр-техника» до фракции (3 – 6 мм), а получающаяся фракция ниже 3 мм подвергалась дополнительному измельчению до порошковой фракции размером $\leq 1,25$ мм, которая используется для производства вспененного материала.

Свойства вспененных фосфатных стекол как функция рецептурно-технологических параметров

Одним из направлений применения мелкой фракции стеклообразных удобрений стало превращение ее во вспененный материал, используемый для иммобилизации микроорганизмов при очистке загрязненных нефтепродуктами территорий. Использование активных носителей микроорганизмов на основе вспененных стекловид-

ных удобрений имеет ряд достоинств, так как растворение вспененного стеклообразного материала во влажной среде обеспечивает необходимое питание микроорганизмов, стимулирует рост растений, формирует техногенно разрушенные почвенные структуры. Исходя из возможности получения на основе вспененных фосфатных стекол активных носителей микроорганизмов, с низкой плотностью (плавучестью) возникала перспектива создания эффективных биосорбентов для очистки водных акваторий. Все полученные биопрепараты – это сочетание активных носителей микроорганизмов на основе фосфатных пеностекол и иммобилизованных на них штаммов микроорганизмов – деструкторов углеводов.

Разработанные составы и основы технологии вспенивания фосфатных стекол привели к получению биопрепарата АВАЛОН для очистки акваторий от нефтепродуктов и биопрепарата БИАВА для рекультивации почв. В ходе разработки технологии получения пеностеклянного носителя микроорганизмов было исследовано влияние параметров вспенивания (время термообработки, температура вспенивания, влажность образцов) и состава смеси на свойства (плотность, пористость, растворимость, сорбционная способность) пеностеклянных гранул. Сопоставление экспериментальных данных позволило выбрать оптимальные технологические режимы получения пеностеклянных гранул со свойствами, необходимыми микробиологам для нанесения штаммов микроорганизмов.

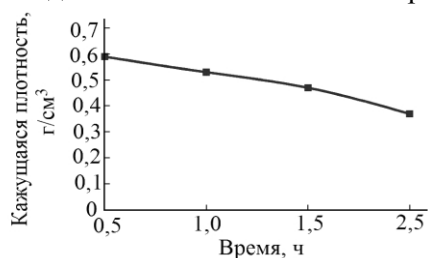


Рисунок 9 – Зависимость кажущейся плотности вспененных гранул от времени помолы исходного сырья

Оптимальная исходная смесь для вспенивания состояла из 20% фосфорнокислого аммония и 80% стекла АВА. Исследовано влияние времени помолы исходной смеси для вспенивания на плотность получаемых вспененных гранул. На рисунке 9 приведена зависимость кажущейся плотности вспененных гранул от времени помолы сырья. Показано, что плотность

полученных образцов составляет 0,3-0,6 г/см³ в зависимости от состава смеси и режимов вспенивания.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что для получения минимальной кажущейся плотности вспененных гранул необходим тонкий помол (менее 100 мкм). Вспенивание порошка стекла AVA и смеси фосфатов аммония ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) путем процесса гранулирования, позволило получить пеностеклянный носитель, с положительной плавучестью.

Проведенные исследования показали, что значения кажущейся плотности вспененных образцов находятся в прямой зависимости от температурного режима вспенивания. С увеличением температуры горячей зоны растет плотность получаемых гранул. Это связано с тем, что при малой скорости протяжки происходит «спекание» образцов. Полученные результаты дают основания судить о влиянии термообработки на величину плотности полученных гранул. Сопоставление экспериментальных данных позволило разработать технологические режимы для получения пеностеклянных гранул со свойствами, необходимыми для их практического применения.

Исследование кинетики растворения вспененных гранул показало, что значения их констант скорости лежат в интервале от $2 \cdot 10^{-3}$ час⁻¹ до $7 \cdot 10^{-3}$ час⁻¹, что на порядок выше, чем у монолитных стеклообразных гранул. Изучена кинетика влагопоглощения пеностеклянных материалов в воде при комнатной температуре. Для всех образцов, независимо от состава исходной смеси и режимов вспенивания, характерно быстрое заполнение первоначально доступных пор (30-40 мин). При временах свыше 2 часов сорбция воды замедляется. По-видимому, проявляется динамическое равновесие растворения и сорбции: все первоначально доступные поры заполнены, а новые поры могут раскрыться лишь благодаря процессу растворения, скорость которого мала. Такое поведение пеностеклянных гранул позволяет им сохранять плавучесть длительное время, до 4 месяцев.

Как рентгенограмма порошка вспененной гранулы, так и рентгенограмма порошка поверхности вспененной гранулы наряду с аморфной фазой характеризуются дифракционными пиками кристаллической фазы. Для образца вспененной гранулы степень кри-

сталличности составляет 18,3 %, для образца порошка с ее поверхности – 17,1 %, что является закономерным, так как скорость охлаждения поверхности гранулы больше, рисунок 10. Наличие кристаллических включений видно и на электронномикроскопическом снимке (рисунок 11) внутренней части вспененной гранулы стеклообразного фосфатного удобрения.

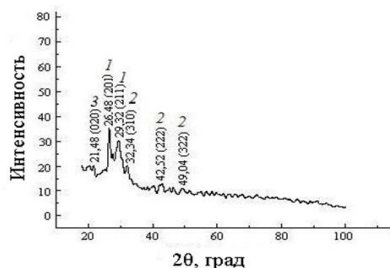


Рисунок 10 – Рентгенограмма образца порошка вспененного стекла AVA с указанием пиком углов рассеяния рентгеновских лучей 2θ в град, индексов Миллера кристаллографических плоскостей, обозначающих следующие химические соединения:
1 – P_2O_5 ; 2 – $Ca_2P_2O_7$; 3 – MgP_2O_7

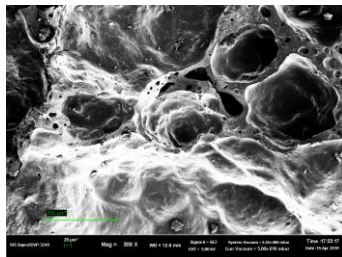


Рисунок 11 – Электронный снимок внутренней части вспененной гранулы стекла AVA

В четвертой главе рассмотрена модель процесса растворения стеклообразных фосфатных удобрений.

Теоретический анализ влияния состава на кинетику растворения стекла

Основное отличие стеклообразного фосфатного удобрения от поликристаллического минерального удобрения заключается в механизме его растворения в почвенных растворах и питании растений. Различные слои стекловидной гранулы растворяются под влиянием разных химических и физико-химических процессов, таких как: ионный обмен $Me^+ - H^+$; гидролитическое разрушение полианионной сетки; электролитическая диссоциация диффузионной зоны; рост биомассы; растворение питательных веществ в биомассе.

Особые физико-химические свойства аморфных веществ, стеклообразных фосфатных удобрений обеспечивают их низкую скорость раство-

ние в почве с постепенным высвобождением химических веществ необходимых для питания растений, в то время как гранулы поликристаллических удобрений, всегда растворяются с высокой скоростью, вдоль границ зерен. Преимуществами стеклообразных удобрений стали следующие свойства:

1. Они содержат только вещества, необходимые для питания растений. Их составы могут быть легко модифицированы для любых растений, почв и климатических условий.

2. Кинетика растворения стеклообразных фосфатных удобрений сильно зависит от температуры и хорошо отслеживает как суточные, так и сезонные ее изменения.

3. Удобрение приводит к росту урожайности большинства культур от 10 до 50% при внесении удобрения в почву один раз в 2-3 года.

Кинетика растворения стеклообразного фосфатного удобрения (рисунок 12), отвечает кинетическому уравнению первого порядка (4).

$$\ln(m_0/m) = k\tau, \quad (4)$$

где m_0 – исходная масса гранул; m – текущая масса гранул; k – константа скорости растворения, экспоненциально зависящая от температуры; τ – время.

Однако в процессе растворения размеры гранул уменьшаются.

Это приводит к нарушению линейной зависимости при больших временах. Анализ экспериментальных данных для температуры 50 °С в области больших времен полностью подтверждает это предположение. Если первоначальное значение $k = 1.04 \cdot 10^{-3} \text{ час}^{-1}$, то через 1000 часов оно уменьшается до $0,75 \cdot 10^{-3} \text{ час}^{-1}$.

Специфика взаимодействия гранул стеклообразного удобрения AVA с водными растворами связана с последовательным разрушением поверхностных слоев стеклянных гранул. В результате обработки экспериментальных данных установлено, что время растворения гранул диаметром 4 мм на 90 % составляет при температурах: 15 °С ~ 1280 су-

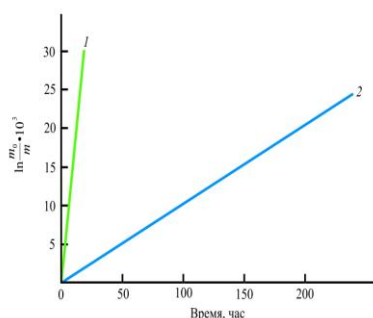


Рисунок 12 – Кинетика растворения удобрения AVA при температурах:

1 – 50 °С; 2 – 20 °С

ток, 20 °С ~ 820, 27 °С ~ 400, 50 °С ~ 90, 60 °С ~ 30 суток соответственно. При температуре ниже 8 °С гранулы практически не растворяются.

Экспериментально линейный характер зависимости $\ln(m_0/m)=f(\tau)$ получается при использовании методики, которая целесообразна при исследовательских работах, в то время как в производственных условиях является излишне сложной. Поэтому, при разработке технических условий (ТУ) на производство удобрения AVA, создана новая методика исследования кинетики растворения удобрений данного класса, предусматривающая определение кинетики растворения без перемешивания, в объеме 100 мл растворителя. Такое определение исключает протекание растворения в кинетической области. Значительную роль начинает играть диффузионное торможение, и зависимость $\ln(m_0/m)=f(\tau)$ приобретает вид, приведенный на рисунке 13.

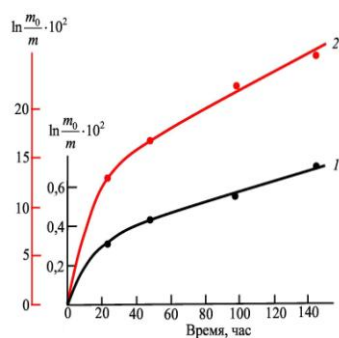


Рисунок 13 – Кинетика растворения стеклообразного удобрения в воде (1) и в растворе 0,3 % лимонной кислоты (2) при температуре 40 °С

Процесс растворения гранул фосфатного стекла прост только в первом приближении – послойное уменьшение размера гранул, при сохранении постоянной толщины разрушенного слоя. В действительности ситуация сложнее. В начальный момент времени толщина разрушенного слоя нулевая. Далее происходит быстрый выход на стационарную толщину разрушенного слоя h ,

зависящую от состава стекла и температуры, так как возникает баланс между скоростью перехода компонентов разрушенного слоя в раствор и выщелачиванием компонентов стекла с образованием разрушенного слоя.

Создание поверхностного разрушенного слоя является независимым от размера гранулы процессом, однако этот слой определяет выход в раствор компонентов гранулы, так как объем разрушенного слоя V пропорционален числу частиц на поверхности. Проведенное в работе исследование позволяет предложить формулы для обработки экс-

периментальных результатов по кинетике растворения фракций удобрения, различающихся по гранулометрическому составу (5,6):

$$\ln m_0 / m = QhR^2\tau, \quad (5)$$

$$\ln m_0 / m = Q\Delta m\tau, \quad (6)$$

где Q – обобщенная константа скорости растворения материала.

Соотношение (5) показывает, что с уменьшением размеров гранул скорость растворения должна расти. При этом предполагается постоянство количества вносимого удобрения, т.е. $m_0 = \text{const}$. Выражение (6) можно использовать непосредственно для обработки экспериментальных результатов.

Растворение стекол AVA

в изолированной и открытой системах

Рассмотрим гранулу стеклообразного фосфатного удобрения как однородный твердофазный материал. Поверхность материала не имеет микрорельефа. Известна плотность материала ρ . Проанализируем два случая формы образцов:

1. плоская пластина толщиной d_0 , имеющая одну поверхность контакта (площадью S) с растворителем (тогда $m_0 = \rho S d_0$);

2. сферическая гранула идеальной формы радиуса r_0 (тогда

$$m_0 = \frac{4}{3} \pi \rho r_0^3)$$

Материал растворяется в жидкости. Контакт жидкости с поверхностью материала идеальный. Жидкость однородна. Процесс растворения протекает в интервале температур T_1 - T_2 ; градиент температуры отсутствует, скорость изменения температуры гораздо меньше локальной скорости растворения и диффузии (изотермическое приближение). В рассматриваемом интервале температур объемные свойства твердого материала и жидкости считаем постоянными, фазовых переходов нет. Растворение эквимольное, явления селективного выщелачивания и гидролиза отсутствуют. Явления сольватации и образования двойного электрического слоя не учитываются. Известна предельная равновесная растворимость материала в жидкости при заданной температуре. Диффузия целевого компонента в растворе является равновесной и подчиняется закону Фика. Известен коэффициент диффузии $D = D_0 \exp(E_D/RT)$. Скорость рас-

творения меньше скорости диффузии (квазистационарное приближение). Рассмотрим изотермическую изолированную систему «твердая фаза – жидкость». Пусть в жидкость объемом V , не содержащую целевого компонента, помещают навеску твердого материала массой m_0 . Растворение – изотермическое при интенсивном перемешивании, обеспечивающее одинаковую концентрацию компонента c во всем объеме раствора.

В этом случае выражение для полного времени растворения (7).

$$\tau_{\text{полн}} = -\frac{V}{24\pi k B^2} \left(6 \ln r_0 + B - 3 \ln [r_0^2 - r_0 B + B^2] + 6\sqrt{3} \arctg \left[\frac{2r_0 - B}{B\sqrt{3}} \right] \right), \quad (7)$$

Рассмотрим изотермическую открытую систему «твердая фаза – слой жидкости – поглотитель». Компонент переходит в раствор с поверхности твердой фазы, диффундирует через слой жидкости и поглощается на его внешней поверхности. Пусть дана гранула твердого материала массой m_0 . Локальная скорость растворения для элемента поверхности твердой фазы определяется законом (8),

$$\frac{dm}{d\tau} = -k c_{\text{нас}} - c \, dS; \quad k = k_0 \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right), \quad (8)$$

где k – константа скорости растворения; E_a – энергия активации.

В качестве координаты диффузии выберем нормаль к поверхности гранулы с точкой отсчета от центра гранулы. В этом случае граничное условие уравнения диффузии на поверхности гранулы можно представить в виде (9),

$$D \frac{dc}{dx} \Big|_S = -k c_{\text{нас}} - c \Big|_S. \quad (9)$$

Знак «минус» указывает на направление потока вещества внутрь жидкого слоя. На внешней поверхности жидкого слоя происходит поглощение растворенного компонента. Скорость поглощения зависит от концентрации (чем меньше концентрация, тем меньше скорость поглощения; при нулевой концентрации скорость поглощения нулевая). В случае плоской пластины имеем простейший случай плоскопараллельной симметрии. При этом относительная концентрация компонента у поверхности гранулы увеличивается с ростом k и h и уменьшается с ростом b и D (10).

$$\frac{c}{c_{\text{нас}}} \frac{d_0}{k} = 1 - \frac{\frac{D}{k}}{\frac{D}{k} + \frac{D}{b} + h} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{k}{b} + \frac{kh}{D}} \quad (10)$$

В случае сферической гранулы имеем сферическую симметрию. Связь времени растворения с радиусом гранулы описывается выражением (11),

$$\tau = \frac{\rho}{bc_{\text{нас}}} \left[h^2 \left(\frac{1}{h+r} - \frac{1}{h+r_0} \right) + \left(1 + \frac{b}{k} + \frac{bh}{D} \right) r_0 - r + h \left(2 + \frac{bh}{D} \right) \ln \left(\frac{h+r}{h+r_0} \right) \right] \quad (11)$$

Отсюда легко рассчитать время полного растворения гранулы ($r=0$).

Если толщина жидкого слоя больше радиуса гранулы, (12),

$$\lim_{h \rightarrow \infty} \tau = \frac{D\rho}{2kc_{\text{нас}}} r_0 - r \left(\frac{k}{D} r_0 + r - 2 \right) \quad (12)$$

Для успешного применения стеклообразного удобрения необходимо было провести анализ кинетики растворения на уровне выхода в раствор элементов системы. Поэтому было проведено разделение катионов (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) и анионов (PO_4^{3-}) методом КЭ.

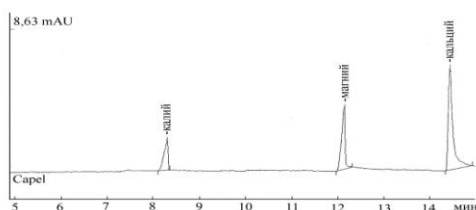


Рисунок 14 – Электрофореграмма выхода катионов в раствор из стеклообразного удобрения AVA

На рисунке 14 представлена электрофореграмма катионов образцов стекла AVA в момент растворения при температуре 60°C . По сравнению с двухзарядными ионами Ca^{2+} (14,5 мин) и Mg^{2+} (12 мин) ионы K^+ выходят из капилляра за меньшее время (10 мин).

Получены концентрации катионов в растворе в зависимости от времени растворения и температуры (рисунок 15). Сравнение зависимостей относительной концентрации C/C_0 от времени для стекла в системе $\text{KPO}_3\text{-CaO}$ и образцов удобрения AVA (рисунок 16) говорит о повышении химической устойчивости фосфатного стекла к H_2O при добавлении двухзарядных ионов-модификаторов, в результате образованных в процессе синтеза устойчивых квадруполь

с участием однозарядных и двухзарядных ионов, что приводит к задержке выхода двухзарядных ионов и, как следствие, к увеличению химической устойчивости всего стекла.

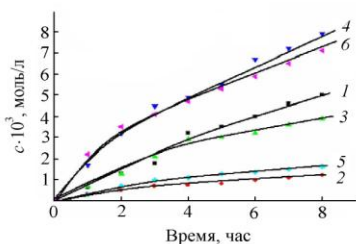


Рисунок 15 – Зависимость концентрации катионов в растворе от времени при 20 °C (1, 2, 3) и 40 °C (4, 5, 6):
1, 4 – K^+ ; 2, 5 – Mg^{2+} ; 3, 6 – Ca^{2+}

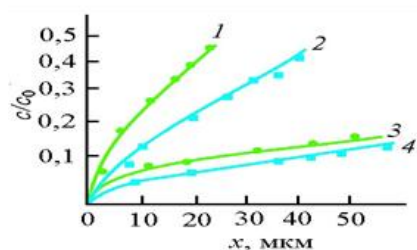


Рисунок 16 – Профили концентрации катионов (экспериментальные данные) в разрушенном слое стекла системы KPO_3 -CaO (1, 2) и AVA (3, 4):
1, 3 – K^+ ; 2, 4 – Ca^{2+}

Определение анионного состава растворов стеклообразных образцов методом КЭ осложняется процессами гидролиза структурных группировок в растворе. Увеличение концентрации катионов в растворе, перешедших из твердой фазы, приводит к изменению pH раствора и увеличению длины полифосфатных цепочек в растворе и, как следствие, к смещению пика фосфат-иона на электрофореграмме.

Изменение концентраций анионов и катионов в растворе обусловлено влиянием гидролитического распада анионной сетки, вероятность нахождения выщелоченного слоя уменьшается. На зависимостях концентрации различных ионов от времени для образцов стекла AVA (рисунок 14) можно выделить два характерных участка. В первые часы (растворение до 3% от исходной массы) наблюдается переход катионов и фрагментов анионов с поверхности, т.е. скорость диффузии ионов значительно больше скорости реакции гидролитического распада анионной сетки. Наблюдается проникновение ионов растворителя в толщу стекла. По мере увеличения относительной концентрации проникающих ионов из раствора внутрь ионообменного слоя начинает идти реакция гидролитического распада. При

растворении около 10 % от исходной массы стекла, наблюдается возрастание скорости реакции распада на поверхности, что переводит реакцию из «диффузионной области» в «кинетическую область», где процесс растворения подчиняется реакции первого порядка. Линейный характер зависимости $\ln(m_0/m)=f(\tau)$ имеет место при процессе растворения в кинетической области. В случае, когда значительную роль начинает играть диффузионное торможение, зависимость $\ln(m_0/m)=f(\tau)$ отклоняется от линейной. Результаты исследования методом КЭ подтверждают влияние диффузионных процессов на характер кинетических зависимостей профилей концентрации ионов.

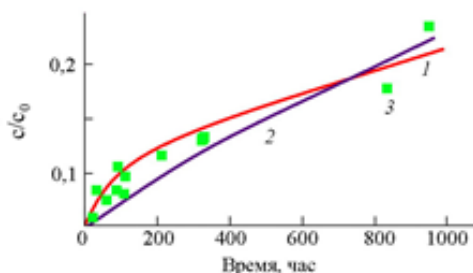


Рисунок 17 - Модельные и экспериментальные профили ионов калия для образцов АВА: 1 – модель с учетом взаимодиффузии катионов; 2 – модель без учета взаимодиффузии катионов; 3 – эксп. результаты.

На рисунке 17 представлены модельные и экспериментальные профили ионов калия. Для исследования растворимости удобрений за время более 1000 часов описание процессов основано на модели, учитывающей взаимодиффузию и процессы гидролиза. При этом кинетику растворения можно рассчитывать на основании регистрации перехода ионов в раствор, или с

позиций описания полного растворения гранул удобрения.

Таким образом, разработанные модели растворения дали возможность принять обоснованное решение по выбору оптимальных составов удобрения. Установление взаимосвязи состава (концентрации P_2O_5 и SiO_2) и скорости растворения гранул позволило разработать удобрения и биосорбенты с прогнозируемыми скоростями растворения, что является определяющим при выборе удобрений.

В пятой главе рассмотрена промышленная реализация результатов исследования и натурные испытания стеклообразных фосфатных удобрений.

Промышленные технологии получения удобрений

Рассмотренная технология приготовления шихты, используемая в лабораторных условиях, не могла быть применена при синтезах в промышленных стекловаренных печах. Основой для крупнотонжного производства должна была стать технология, базирующаяся на приготовлении однородной сухой шихты, пригодной для плавления в ваннах стекловаренных печах. В связи с этим, возникла необходимость получения гранулированной шихты, прошедшей предварительную термообработку, в которой основные сырьевые компоненты, находились бы в малолетучих соединениях, а летучие составляющие сырья максимально удалены. Кроме того необходимо было осуществить переход для крупномасштабного производства к природному сырью получаемому на предприятиях РФ.

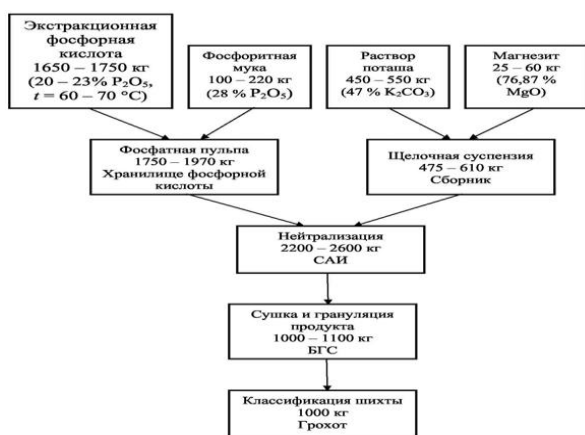


Рисунок 18 – Принципиальная технологическая схема производства шихты для удобрения AVA

С учетом этого совместно с ОАО «Фосфорит» была разработана новая технология промышленного получения сухой гранулированной шихты для синтеза стеклообразного фосфатного удобрения. Принципиальная технологическая схема производства сухой шихты показана на

рисунке 18. Первые производственные испытания данной шихты были проведены во вращающейся печи барабанного типа ОАО «Нефрит-Керамика», где было получено около 1 тонны удобрений. С целью расширения объемов производства и снижения себестоимости продукции последующие синтезы проводились на ООО «Светлана-Маловишерский стекольный завод». Для перехода к массовому производству стеклообразных фосфатных удобрений стояла задача

по освоению, ранее неизвестной, технологии синтеза фосфатных стекол в ваннных стекловаренных печах. В ходе технологических исследований и подбора оптимальных условий синтеза производились варки фосфатных стекол для удобрений в разных модификациях промышленных ваннных стекловаренных печей, из различных сырьевых материалов и по разным технологиям подготовленной «сухой» шихты. Использовалась регенеративная печь с подковообразным направлением пламени. Плановая производительность печи 3 т стекла в сутки. В качестве топлива использовался природный газ. Атмосфера в печи окислительная или нейтральная. Выработка стекла при непрерывном режиме работы составляла 60 кг/час. Стекломасса сливалась в металлические приемные лотки, толщина отливки не превышала 10 мм. Охлаждение проводилось на воздухе в самопроизвольном режиме. В рассмотренных условиях на шихте производства ОАО «Фосфорит» было выработано порядка 500 т стекломассы.

На крупнотоннажном производстве ОАО «Фосфорит» для получения шихты была использована стандартная технологическая линия без каких-либо модификаций применительно к выпускаемой специфической продукции. В результате полученная шихта не была оптимальной для производства стеклообразных удобрений. Технологический цикл не позволял ввести в состав гранулированной шихты необходимые микродобавки. Недостаточная сушка шихты привела к низкой скорости провара шихтных материалов поэтому производительность печи составила лишь 50 % от проектной. Превышение содержания серы в шихте приводило к вспениванию в печи, а, более низкое содержание в шихте P_2O_5 по сравнению с предусмотренным техническим заданием приводило к повышенной кристаллизации стекломассы.

Полученный опыт указывал на необходимость организации среднетоннажного производства гранулированной шихты, позволяющего учесть специфику изготавливаемого продукта. Это было достигнуто на ОАО «Волховский химический завод», где был организован цех по производству гранулированной шихты. Для производства шихты было использовано оборудование итальянской фирмы «VRV Industrial processes and plants», изготовленное из специальных сортов нержавеющей стали и титана. Условно цех можно разделить на «мокрый» и «сухой» участки. На первом приготавливается жидкая пульпа

на основе термической ортофосфорной кислоты при этом возникает возможность максимального использования декарбонизированного исходного сырья и введения в состав всех микродобавок. На втором участке происходит сушка и грануляция. Основой этого участка

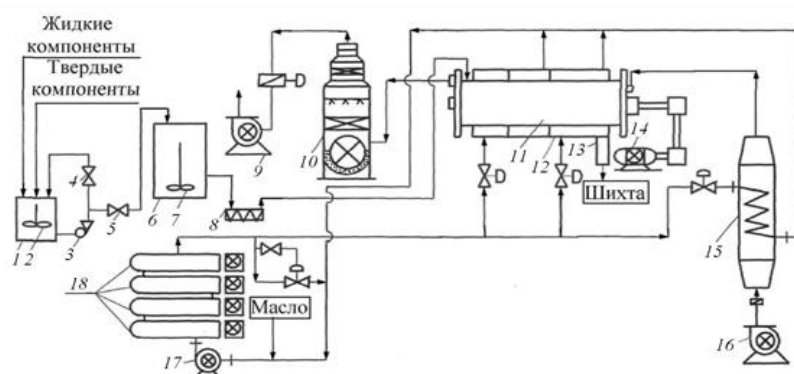


Рисунок 19 – Упрощенная схема производства шихты для стеклообразных фосфорсодержащих удобрений на ОАО «Волховский химический завод»

является сушильно-грануляционный аппарат (флеш-реактор), рисунок 19.

Синтез стекол на основе данной шихты осуществлен в стекловаренной печи с поперечным направлением пламени, обеспечившей среднесуточный съем стекломассы порядка 1,2 т. Отопление печи осуществлялось природным газом, температура синтеза 1200 °С. В данной печи достигнуто увеличение скорости провара, превышающей таковую для варок на шихте производства ОАО «Фосфорит» в 1,5 – 2 раза. Выпуск шихты и процесс синтеза из нее фосфорсодержащих стеклообразных удобрений стали экологически безопасными. В то же время производства шихты на ОАО «Волховский химический завод» оказалось дорогостоящим, из-за высокой себестоимости оборудования. Использовать его для синтеза удобрений оказалось невыгодно.

В связи с этим было принято решение о строительстве прямой стекловаренной печи с поперечным направлением пламени, с размерами варочного бассейна 1,0 × 2,8 м. Для варок в этой печи шихта составляется из сухих компонентов (апатитовый концентрат, магнетит, поташ) и высококонцентрированных по фосфору компонентов - монофосфат калия и аммония, а также смешивается с комплексом

микродобавок. Все работы ведутся непосредственно в цехе, что исключает зависимость соблюдения технологического режима от своевременных поставок шихты другими предприятиями. В ходе проведения работ на печи были преодолены сложности, связанные с быстрым разрушением огнеупоров, использование футерованных шамотных огнеупоров показало высокие эксплуатационные характеристики печи при варке удобрений, достигнута возможность грануляции стекломассы непосредственно из печи с получением гранул размером 3–5 мм, что исключает необходимость последующего дробления. Суточный съём стекломассы для удобрений на этой печи составляет 0,7 т. Получаемый материал рентгеноаморфен, не содержит видимых дефектов и характеризуется высоким соответствием синтетического и аналитического составов. Особенности конструкции печи, технология синтеза в ней и устройство для грануляции стекломассы являются – «ноу-хау» автора.

Некоторые агрохимические результаты использования стеклообразного фосфорсодержащего удобрения AVA

Экспериментальные исследования удобрения были проведены на 77 различных растений в условиях различных регионов. При постановке экспериментов по выращиванию растений и оценке эффективности вносимых удобрений были использованы общепринятые, апробированные агротехнические приемы. Показана его высокая эффективность практически на всех видах растений. Для гранул стеклообразного фосфатного удобрения AVA, находящегося в почве, характерен «эффект леденца». Растворение гранул происходит преимущественно за счет выделений корневой системы растений, и при этом удобрение не оказывает ударной нагрузки на последнюю. Разработанное удобрение является ризосферным т.е. может вноситься в почву непосредственно вместе с посадочным материалом. Питание растений происходит в течение нескольких лет после внесения в почву стеклообразного удобрения, поэтому при проведении агрохимических испытаний нормы внесения рассчитаны на три года. Это обусловлено тем что, что данные удобрения не растворяется при температурах ниже 8°C, не подвергается вымыванию и выветриванию из почвы.

Дополнительным направлением использования данных удобрений стала разработка способа получения биомассы клеток растений. По этому методу проводят культивирование штаммов ценных расте-

ний, для получения биомассы, используя в качестве питательной смеси стеклообразное фосфатное удобрение. Предложенная питательная смесь является физиологически приемлемой и экономически целесообразной для использования в биотехнологии.

Востребованность данных удобрений подтверждается постоянным спросом на него со стороны сельхозпроизводителей.

Вспененные фосфатные стекла в биотехнологии

Работы были направлены на разработку биосорбентов для очистки акваторий и почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. Как ранее было указано ранее, разработаны биопрепарат АВА-ЛОН для очистки водных объектов от нефтепродуктов и биопрепарат БИАВА для рекультивации почв, а также способы их получения. Все разработанные биопрепараты – это сочетание активных носителей микроорганизмов на основе фосфорсодержащих пеностекел и иммобилизованных на них штаммов микроорганизмов – деструкторов углеводов. Промышленное производство вспененного фосфатного стеклообразного удобрения реализовано на ООО «Гранглас». В качестве исходного сырья использовались фосфатные удобрения, полученные по описанной ранее технологии. Производство пеностеклянных гранул включало следующие стадии: 1) дробление фосфата аммония и помол стекла, смешивание и помол смеси стекла и фосфата аммония до фракции 3 – 5 мкм; 2) смешивание молотого стекла и фосфата аммония с ПАВ и водой в смесителе турболопастного типа до получения зародышей гранул, последующая обработка на грануляторе тарельчатого типа с введением ПАВ до получения гранул заданной фракции, выдержка гранул во вращающейся сушилке при температуре 200°C; 3) вспенивание гранул во вращающейся печи длиной 7 м, с углом наклона 2° при температуре 640 – 700 °C. Готовая пеностеклянная гранула имеет плотность 400- 450 кг/м³, шарообразную форму диаметром 5 – 7 мм.

По инициативе европейского сообщества в рамках проекта МНТЦ № 2428 проведены испытания биопрепарата БИАВА по восстановлению почвенных агробиоценозов на загрязненных нефтехимическими продуктами землях Германии, показавшие высокую его эффективность для рекультивации почвы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Химико-технологическое изучение свойств и структуры стекол в базисных системах $K_2O-(Mg,Ca)O-P_2O_5$ и $K_2O-(Mg,Ca)O-P_2O_5-SiO_2$ обеспечило понижение летучести компонентов в процессе варки и снижение кристаллизационной активности стекломассы. Широкое применение сырья горно-обогатительного цикла апатитового производства, комплексные технологии, включающие рецептурно-технологические параметры получения стекол и пеностекол, конструкционные особенности теплотехнических агрегатов и агрегатов для выработки продукции в промышленных условиях привело к созданию технологии серийного производства стеклообразных фосфатных удобрений. Данные технологии защищены патентами РФ и внедрены на предприятиях.

2. Изучена кинетика растворения фосфатных и силикофосфатных стекол в зависимости от изменения pH среды и формы образца. Установлено, что в случае растворения при постоянном перемешивании кинетическое уравнение для образцов формы пластины приближается к нулевому порядку. В то же время кинетика растворения образцов в форме куба и сферы выражается гиперболой, что свидетельствует о первом порядке реакции. В рамках формальной кинетики скорость растворения пропорциональна концентрации ионов H^+ и OH^- , но так как pH растворителя постоянно изменяется в процессе растворения стекла, моделирование процесса следует вести с учетом данного фактора.

3. Показано, что растворение стекол фосфатной системы растет по мере увеличения содержания фосфора. Введение в фосфатные системы малых добавок диоксида кремния, не приводящих к образованию второй фазы, способствует уменьшению скорости растворения, если стекло становится двухфазным (содержание SiO_2 более ~ 3 мол.%), его растворимость падает при одновременном росте скорости растворения, что обусловлено выделением фазы включающей диоксид кремния, которая нерастворима и имеет размеры около 200 нм. Изменение составов стекол от мета - к дифосфатам приводит pH растворителя к значениям (5- 7), что необходимо для жизнедеятельности микроорганизмов, азотфиксирующих бактерий. Установлен линейный характер зависимости pH насыщения и скорости раство-

ния в слабых кислотах от состава стекол (GGC-параметр), что важно для синтеза стекол с заданной растворимостью. Данное исследование легло в основу разработки составов фосфатных стеклообразных удобрений, содержащих (мас. %): P_2O_5 48 – 55, K_2O 14 – 25, CaO 8 – 14, MgO 4 – 12, микродобавок 3-5:Si, B, S, Fe, Co, Mo, Zn, Cu, Mn, Se.

4. Разработана модель растворения гранулы стеклообразного фосфатного удобрения при ее аппроксимации сферой, в соответствии с которой различные слои гранулы растворяются под действием разных физико-химических процессов, включающих ионный обмен, гидролитическое разрушение полианионной сетки, электролитическую диссоциацию в диффузионной зоне, сопровождаемую ростом биомассы и растворением в ней питательных веществ. В процессе растворения размеры гранул постоянно уменьшаются, что приводит к нарушению линейной зависимости $\ln(m_0/m)=f(\tau)$ и, поэтому при разработке ТУ на производство стеклообразного удобрения предложена специализированная методика определения кинетики растворения удобрения, которая предусматривает определение скорости растворения без перемешивания, в определенном объеме растворителя. При таком определении кинетики растворения стекол существенным становится диффузионное торможение, зависимость $\ln(m_0/m)=f(\tau)$ перестает быть линейной.

5. Методом КЭ изучена кинетика выхода ионов в раствор. При растворении до 3% от исходной массы наблюдается переход катионов и фрагментов анионов с поверхности, т.е. скорость процесса диффузии ионов значительно больше скорости реакции гидролитического распада анионной сетки. Происходит проникновение ионов растворителя в толщу стекла (в ионообменной области поверхностного слоя идет обмен ионов H^+ с однозарядными ионами K^+). По мере увеличения относительной концентрации проникающих ионов из раствора внутрь ионообменного слоя идет реакция гидролитического распада. При растворении 10 % от исходной массы, наблюдается возрастание скорости реакции распада на поверхности, что переводит реакцию из «диффузионной» в «кинетическую» область, процесс растворения подчиняется реакции первого порядка. Предложено эмпирическое уравнение для расчета переходящих из стекла в

раствор количества ионов через 1см^2 поверхности сферической гранулы, что важно для установления доз внесения удобрений под разные сельскохозяйственные культуры.

6. Осуществлен синтез фосфатных стекол в промышленных ваннных стекловаренных печах. Совместно с ОАО «Фосфорит» разработана технология получения «сухой» гранулированной шихты. На данной шихте отработаны технологические приемы синтеза в стекловаренных печах. На ОАО «Волховский химический завод» организован цех по производству гранулированной шихты. Синтез стекол на основе данной шихты производился в ваннных стекловаренных печах различной модификации на Маловишерском стекольном заводе. Отработаны технологические режимы получения стеклообразного фосфатного удобрения из шихт, составленных традиционным для стеклоделия способом и сырья, в основе которого продукция горно-обогатительных предприятий Кольского полуострова. Варки проходят в специально сконструированной ваннной стекловаренной печи. Выработка из данной печи производится в непрерывном, и в периодическом режимах, преодолены сложности, связанные с быстрым разрушением стеклоприпаса, а также достигнута возможность грануляции стекломассы, что исключает необходимость последующего дробления. Синтезировано и реализовано порядка 1000 т продукции.

7. Удобрение на основе фосфатного стекла (Агровитаква-AVA) включено в «Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации» (номер гос. регистрации 0575-07-202-180-0-0-0-1) как разрешенное для применения в сельскохозяйственном производстве. Разработаны технические условия для его серийного выпуска. Удобрение AVA награждено рядом Российских и международных наград. Экспериментальные исследования удобрения были проведены в различных регионах РФ и стран ЕС. Полученные результаты свидетельствуют о большой эффективности разработанного удобрения на развитие растений и о его положительном влиянии на микрофлору почв.

8. В лабораторных и в промышленных условиях отработана технология получения вспененных стеклообразных фосфатных материалов. В промышленных условиях выпущено свыше 10 т продукции. Данный материал расширил номенклатуру стеклообразных фосфатных удобрений, создано уникальное пористое удобрение-мелиорант. Вспененные стеклообразные фосфатные удобрения легли в основу производства биосорбентов АВАЛОН (удаление нефтяных загрязнений с поверхности

воды) и БИАВА (восстановление почвенных агробиоценозов на техногенно разрушенных землях). Оба препарата прошли успешные натурные испытания. Как биоактивный материал, данные удобрения нашли применение при получении биомассы клеток растений при создании лекарственных препаратов в фармацевтической промышленности.

9. Перспективные разработки данной тематики включают технологические исследования возможностей широкомасштабного вовлечения в производство стеклообразных фосфатных удобрений основного и вторичного сырья горно-обогатительного предприятия (ПАО «ФосАгро») с целью снижения себестоимости продукции и выходу в связи с этим данных удобрений, на массовый рынок сельхозпроизводителей.

Список основных публикаций по теме диссертационной работы

Статьи, опубликованные в научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК РФ, включая издания, индексируемые в международных базах данных (Web of Science, Scopus)

1. Напиков, В.В. Некристаллические минеральные удобрения и их промышленное производство / В.В. Напиков, В.Е. Коган, К.Г. Карапетян // Новые технологии в металлургии, химии и экологии / СПГТИ (ГУ). – СПб, 2005 / С.123 – 127 (Записки Горного института; т. 165) (ВАК).

2. Kinetics of dissolution of glassy fertilizers / K.G. Karapetyan, V.A. Senichenkov, G.S. Zenin, M.N. Ryabova // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2005. – V. 78, N 9. – P. 1383 – 1385 (Web of Science).

3. Comparative analysis of the complex vitreous fertilizers with microelements on the microflora of sodpodzolic and peat soil / I.A. Kosareva, G.O. Karapetjan, I.Y. Limbach, K.G. Karapetjan, I. Rozhdestvensky // Journal of Plant Nutrition. – 2006. – V. 29. – P. 933 – 942 (Scopus).

4. Стекловидные фосфатные материалы в технологиях очистки почвы и воды от нефтепродуктов / И.В. Бойкова, К.Г. Карапетян, И.Ю. Лимбах // Экология и промышленность России. 2006. № 11. С. 7-8 (ВАК).

5. Karapetian, K. Improvement of ecological conditions of water areas to the land used in agricultural activities through the use of glassy phosphate fertilizers / K. Karapetian, N. Dzhevaga // International Journal of Applied Engineering Research. – 2016. – V. 11, N 8. – P. 5614 – 5618 (Scopus).

6. Karapetian, K. Prospects for the use of glassy phosphate fertilizers in water protection zones / K. Karapetian, N. Dzhevaga // 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016, Albena, Bulgaria, SGEM 2016 Conference Proceedings, 2016. – V. 2. – P. 627 – 634 (Scopus).

7. Karapetian, K. Modern technologies of complex processing of phosphates / K. Karapetian, N. Dzhevaga // *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*. – 2017. – V. 12, N 15. – P. 4588 – 4594 (Scopus).

8. Karapetian, K. Technology of processing apatites in the production modern fertilizers / K. Karapetian // 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2017, 29 June – 5 July, Albena, Bulgaria, SGEM 2017 Conference Proceedings, 2017. – V. 17, Issue 51. – P. 939 – 946 (Scopus).

9. Vibratory treatment of a particularly brittle mineral material / V.V. Gladkova, S.V. Kazakov, K.G. Karapetian, A.A. Otroshchenko // *Obogashchenie Rud.* – 2018. – Issue 2. – P. 8 – 12 (BAK, Scopus).

10. Kogan, V.E. Phosphate glasses as a basis of ecologically safe fertilizers and biosorbents – hydrocarbon destructors / V.E. Kogan, K.G. Karapetian // 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018, 2 July – 8 July, Albena, Bulgaria, SGEM 2018 Conference Proceedings, 2018. – V. 18, Issue 5.1. – P. 637 – 643 (Scopus).

11. Kogan, V.E. Theoretical analysis of the influence of particle size distribution on the kinetics of dissolution of phosphorus-containing vitreous fertilizers / V.E. Kogan, K.G. Karapetian // *Glass Physics and Chemistry*. – 2018. – V. 44, Issue 5. – P. 394 – 397 (Web of Science, Scopus).

12. Karapetian, K.G. Structural features of phosphate glasses for the production of agrotechnical materials / K.G. Karapetian, O.V. Denisova // *IOP Conference: Earth Science*. – 2018. – V. 194, N 4. – P. 1 – 4 (Scopus).

13. Карапетян, К.Г. Динамика растворения стеклообразного удобрения в изолированной и открытой системах / К.Г. Карапетян // *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки*. – 2019. – № 2 (202). – С. 69 – 74 (BAK).

14. Карапетян, К.Г. Применение инфракрасной спектроскопии для исследования состава и структуры, фосфатных удобрений / К.Г. Карапетян // *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки*. – 2019. – № 2 (202). – С. 94 – 97 (BAK).

15. Karapetian, K.G. Application of glassy phosphate fertilizers of prolonged action in coastal areas in water protection zones / K.G. Karapetian, D.Yu. Krasnouhova // 19th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2019, June 28, Albena, Bulgaria, SGEM 2019 Conference Proceedings. – 2019. – V. 5, Issue 3. – P. 14– 17 (Scopus).

Монография

16. Коган, В.Е. Поликристаллические и стеклообразные фосфорные удобрения: Монография / В.Е. Коган, К.Г. Карапетян. – СПб: ЛЕМА 2015.

Патенты РФ

17. Патент на полезную модель 9840 Российская Федерация, МПК6 С 05 D 9/02. Гранулированное удобрение «агровитакво» / Карапетян Г.О., Карапетян К.Г., Зарогатский Л.П., Федорушков Б.Г. – № 98118991/20; заявл. 21.10.98; опубл. 16.05.99, Бюл. № 5 – 6 с.

18. Патент 2163585 РФ, МПК7 С 05 В 19/00, 13/06, С 05 D 9/02, В 01 J 2/00, С 05 G 1/00. Гранулированное комплексное удобрение / Зарогатский Л.П., Карапетян Г.О., Карапетян К.Г., Лимбах И.Ю. – № 99116448/12; заявл. 19.07.99; опубл. 27.02.01, Бюл. № 6 - 4стр.

19. Патент 2163587 РФ, МПК7 С 05 G 1/00, С 05 С 9/02. Стекланные удобрения пролонгированного действия / Зарогатский Л.П., Лимбах И.Ю., Карапетян Г.О., Карапетян К.Г. – № 99110747/12; заявл. 02.09.99; опубл. 27.02.01, Бюл. № 6 – 3стр.

20. Патент 2206552 РФ, МПК7 С 05 В 19/00, С 05 D 1/00, С 05 С 9/02, С 05 G 1/00. Комплексное стекланное удобрение пролонгированного действия и способ его получения / Лимбах И.Ю., Карапетян К.Г., Кузнецов С.В. – № 2001135966/12; заявл. 21.12.01; опубл. 20.06.03, Бюл. № 17 – 3стр.

21. Патент 2181702 РФ, МПК7 С 02 F 3/34, С 12 Р 39/00, В 09 С 1/10, С 12 N 1/20 // (С 12 N 1/20, С 12 R 1:425), (С 12 N 1/20, С 12 R 1:38). Биопрепарат «АВАЛОН» для очистки объектов окружающей среды от нефти и нефтепродуктов, способ его получения / Лимбах И.Ю., Карапетян К.Г., Новикова И.И., Бойкова И.В. – № 2000115602/13; заявл. 20.06.00; опубл. 27.04.02, Бюл. № 12 – 6 стр.

22. Патент 2189961 РФ, МПК7 С 05 D 9/02, С 05 G 5/00, А 61 К 33/ 42, 9/16. Способ иммобилизации физиологически активных соединений / Карапетян, К.Г., Лимбах И.Ю., Карапетян Г.О. – № 99116432/04; заявл. 19.07.99; опубл. 27.09.02, Бюл. № 27– 5 стр.

23. Патент 2191755 РФ, МПК7 С 03 С 3/16. Способ производства фосфатных стекол / Лимбах И.Ю., Карапетян К.Г., Платонов В.С., Юрьева В.И.; – № 2001135953/03; заявл. 21.12.01; опубл. 27.10.02, Бюл. № 30 – 9 стр.

24. Патент 2248255 РФ, МПК7 В 09 С 1/10, А 01 В 79/00, С 12 S 13/00. Биопрепарат «БИАВА» для рекультивации почв, способ его получения / Лимбах И.Ю., Карапетян, К.Г., Новикова И.И., Бойкова И.В. – № 2003127826/12; заявл. 05.09.03; опубл. 20.03.05, Бюл. № 8 – 4 стр.

25. Патент 2308484 Российская Федерация, МПК7 С 12 N 5/04. Способ получения биомассы клеток растений / Лимбах И.Ю., Карапетян К.Г., Слепян Л.И. – № 2005139426/13; заявл. 07.12.05; опубл. 20.10.07, Бюл. № 29 – 17 с.