Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский технологический институт
(технический университет)»
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи

Карапетян Кирилл Гарегинович

ТЕХНОЛОГИЯ УДОБРЕНИЙ И БИОСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

Специальность 05.17.01 – Технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора технических наук

НАУЧНЫЙ КОНСУЛЬТАНТ:

доктор химических наук, профессор

Коган Вадим Ефимович

Санкт-Петербург – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 5
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 14
1.1 Промышленные фосфорсодержащие удобрения 14
1.1.1 Общая характеристика 14
1.1.2 Поликристаллические фосфорсодержащие удобрения 19
1.1.3 Термические фосфаты 24
1.2 Теория химически микронеоднородного строения стекла Р.Л. Мюллера. Фосфатные стекла и перспективы их применения 37
1.2.1 Теория химически микронеоднородного строения стекла Р.Л. Мюллера 37
1.2.2. Фосфатные стекла и перспективы их применения 43
1.3 Выводы по первой главе 52
ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА 53
2.1 Синтез стекол и получение пеностекол в лабораторных и в крупнолабораторных условиях 53
2.2 Методы исследования свойств и структуры синтезированных объектов 62
2.2.1 Экспериментальные исследованиякинетики растворения стекол 62
2.2.2 Капиллярный электрофорез 64
2.2.3 Плотность стекол, кажущаяся плотность и пористость пеностекол 65
2.2.4 Рентгеноструктурный анализ 67
2.2.5 Электронномикроскопическое исследование и дисперсионный рентгеновский микроанализ 67
2.2.6 Дифференциальный термический анализ 67
2.2.7 Фурье-ИК-спектры пропускания 67
2.2.8 Спектры ЯМР 68
2.2.9 Структура поверхности зерен стекла после дробления 68
2.3 Выводы по второй главе 69

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ УДОБРЕНИЙ И ВСПЕНЕННЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ БИОТЕХНОЛОГИЙ 70
3.1 Разработка составов фосфатных и силикофосфатных стекол 70
3.2 Теоретические основы разработки промышленных технологий получения фосфатных стекол 114
3.3. Свойства вспененных фосфатных стекол как функция рецептурно-технологических параметров 127
3.4 Выводы по третьей главе 149
ГЛАВА 4. МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ФОСФАТНЫХ УДОБРЕНИЙ 151
4.1 Модель растворения стеклообразного удобрения Теоретический анализ влияния гранулометрического состава на кинетику растворения стекла AVA 151
4.2 Динамика растворения стеклообразного удобрения в изолированной и открытой системах 164
4.2.1 Общая постановка задачи 164
4.2.2 Динамика растворения в изолированной системе 165
4.2.3 Динамика растворения в открытой системе 168
4.2.4 Исследование процесса перехода катионов и анионов стекла в раствор. Модель растворения стеклообразного удобрения с учетом взаимодиффузии 172
4.3 Выводы по четвертой главе 184
ГЛАВА 5 ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ. НАТУРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ОБЪЕКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ 186
5.1 Промышленные технологии получения стеклообразного удобрения AVA и их реализация 186
5.2. Некоторые агрохимические результаты использования стеклообразного фосфорсодержащего удобрения AVA 197

5.3 Получение вспененного стекла AVA в промышленных условиях и биотехнологии 208
5.4 Выводы по пятой главе 224
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 226
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 230
ПРИЛОЖЕНИЕ А Расчет погрешности прямых измерений 264
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Нормы технологического режима 265
ПРИЛОЖЕНИЕ В Аналитический контроль производства опытной партии шихты для удобрения AVA 269
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Акт об использовании результатов диссертационной работы 284
ПРИЛОЖЕНИЕ Д Технологический регламент на производство стекла в системе «K_2O – (Mg, Ca)O – P_2O_5» 289
ПРИЛОЖЕНИЕ Е Акт об использовании результатов диссертационной работы 309
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж Марки удобрения AVA и их показатели 311
ПРИЛОЖЕНИЕ И Решение заседания Палаты 313
ПРИЛОЖЕНИЕ К О минеральном удобрении AVA 315
ПРИЛОЖЕНИЕ Л Анализ результатов агрохимического исследования 317
ПРИЛОЖЕНИЕ М Акт об использовании результатов диссертационной работы 330

ВВЕДЕНИЕ

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, а 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 сложнейшей задачи по рекультивации почвы и очистке воды от нефти и 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 раз-

работка 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 стекловидных 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 такого типа оценена в 50000 тонн в год, это 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 иммобилизированными на них штаммами микроорганизмов – деструкторов углеводородов, нефтепродуктов. Использование данных материалов позволяет восстановить нарушенные биоценозы 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 заня-

тых 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 стеклообразного 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 ванных стекловаренных печах, 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 технологий, проведение апробации, разработка технических условия для 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 и сферах применения.

Научная новизна работы

1. Проведено химико-технологическое исследование свойств и структуры стекол в системах $K_2O-(Mg,Ca)O-P_2O_5$, $K_2O-(Mg,Ca)O-P_2O_5-SiO_2$, которое обеспечило понижение летучести компонентов в процессе варки и снижение

кристаллизационной активности стекломассы. Применение сырья горно-обогатительного цикла апатитового производства для производства шихты, изучение особенностей синтеза фосфатных стекол в ванных стекловаренных печах, использование оригинальных конструкций печей и специальных огнеупоров привело к созданию технологии серийного производства стеклообразных фосфатных удобрений. Разработанные материалы включены в «Государственный 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 немостиковые атомы кислороды. 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, электролитическую 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 ванных 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», на 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 совместными 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 углеводородов.

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 ванных стекловаренных печах и изучены их свойства. По аналогичной схеме проведена отработка технологии получения вспененных фосфатных и силикофосфатных 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 натурных условиях и на закрытом грунте.

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

Положения, выносимые на защиту:

1. Исследования свойств и структуры фосфатных и силикофосфатных стеклообразующих систем, позволившие получить комплексные 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 ванных 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 иммобилизированными 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), Всероссийская 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 International Sobre “Agricultura de Conservation”, (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».

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 – 9), 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 наименовний.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Промышленные фосфорсодержащие удобрения

1.1.1 Общая характеристика

Удобрения, являющиеся неотъемлемым компонентом в системе «почва – растение – удобрение», вошли в практику земледелия в глубокой древности. Еще в VIII в. до н. э. древний народ инки удобрял поля рыбой и ракушками. С древних времен люди вносили в почву и навоз, и хозяйственные отходы. Со способами повышения качества почвы были знакомы греки и римляне [1, 142]. Французский естествоиспытатель Б. Палисси [185] еще 1560 г. отмечал большое значение минеральных веществ и удобрений. М.В. Ломоносовым в 1753 г. были высказаны соображения о необходимости полноценного питания растений [107].

Изменению взглядов на выращивание растений положили исследования Ю. Либиха [108], сформулировавшего теорию минерального питания растений (1842 г.). Его учение о необходимости возврата, по мнению К.А. Тимирязева [199] – одно из величайших приобретений науки.

Д.Н. Прянишников [153], не умаляя других средств повышения урожаев, указывал на главенствующую роль химизации земледелия. Действительно, сегодня известно, что, по крайней мере, половину прибавки урожаев обеспечивает использование удобрений.

Определенные химические элементы, находящиеся в окружающей среде, служат строительным материалом для организма растений. Азот и такие зольные элементы, как фосфор, калий, сера, кальций, магний, натрий, хлор и железо, содержащиеся в растениях от нескольких процентов до сотых долей процента сухого вещества, называются макроэлементами, а бор, медь, цинк, марганец, молибден, ванадий и кобальт, содержащиеся в растениях от тысячных до стотысячных долей процента – микроэлементам. Растения не могут полностью закончить цикл

развития без следующих двадцати элементов: натрий, фосфор, калий, углерод, водород, кальций, магний, кислород, сера, молибден, цинк, медь, бор, марганец, кобальт, хлор, иод, натрий, ванадий, железо. Эти элементы, относящиеся к необходимым, не могут быть заменены никакими другими. Существует также 12 условно необходимых элементов: литий, серебро, стронций, кадмий, алюминий, кремний, титан, свинец, цезий, селен, фтор, никель, которые по ряду экспериментальных данных положительно влияют на рост и развитие растений.

Все удобрения классифицируют по ряду признаков [22]. Мы решили максимально кратко обобщить имеющийся материал, акцентируя (с учетом направленности настоящей диссертации) основное внимание на классификацию минеральных фосфорсодержащих (фосфорных, фосфатных) удобрений.

Удобрения, в состав которых входит только один из главных питательных элементов, называются простыми, а содержащие два и более питательных элемента – комплексными. По числу главных питательных элементов их называют двойными (например типа РК) и тройными (NPK); последние называют также полными. Удобрения, содержащие значительные количества питательных элементов и мало балластных веществ, называют концентрированными, а удобрения, все компоненты которых служат для питания растений – безбалластными. Строго говоря, простых удобрений нет, так как любой питательный элемент находится в удобрении в форме какого-либо соединения.

По агрегатному состоянию удобрения разделяют на твердые, жидкие и газообразные. Известны порошковидные (из частиц менее 1 мм) и гранулированные (из частиц 1 – 4 мм) твердые удобрения. Гранулирование приводит к улучшению технологических свойств удобрений, компенсирующих дополнительные затраты на гранулирование.

В соответствии с классификацией, приводящейся в работе [154], фосфорные удобрения по степени растворимости и доступности для растений делят на водорастворимые, цитратнорастворимые (растворимые в цитрате аммония), лимоннорастворимые (растворимые в лимонной, гуминовой и других слабых кислотах) и

трудно- или нерастворимые. В работе [187] приведена классификация по рассматриваемому признаку, уточняющая ряд моментов, касающихся фосфорных удобрений. В зависимости от растворимости и доступности для растений авторы делят фосфорные удобрения на следующие группы:

«- водорастворимые – содержат фосфор в водорастворимой форме, хорошо доступный растениям (простой суперфосфат, двойной суперфосфат);

- цитратнорастворимые – содержат фосфор, растворимый в аммиачном растворе цитрата аммония, доступный растениям (преципитат);

- лимоннорастворимые – содержат фосфор, нерастворимый в воде и аммиачном растворе цитрата аммония, но растворимый в 2 %-ом растворе лимонной кислоты (обесфторенные фосфаты, томасшлак);

- растворимые в сильных кислотах – содержат фосфор, нерастворимый в воде, плохо растворимый в слабых кислотах, растворимый в сильных кислотах, труднодоступный для большинства растений (фосфоритная мука)» [187, с. 21, 22]. Понятно, что, говоря о растворимости фосфора, авторы подразумевают ту форму, в которой он содержится в удобрении.

Характера почв, в первую очередь концентрация ионов водорода в почвенном растворе, является еще одним фактором, определяющим усвоение удобрений растениями. Так, свойства некоторых почв позволяют растениям усваивать (хотя и медленно) P_2O_5 из практически нерастворимого в воде ортофосфата кальция (трехкальциевого фосфата)[1], особенно из тонкодисперсных его разновидностей – фосфоритной и костяной муки. Из разных видов фосфорных удобрений для усвоения P_2O_5 необходима различная концентрация ионов водорода в почвенном растворе.

Для наглядности на рисунке 1.1 приведена классификация минеральных удобрений по работе [187, с. 23], являющейся одним из последних изданий в области свойств, применения и получения минеральных удобрений. Исходя из

[1] В настоящей диссертации, как правило, используются традиционные названия веществ, а в скобках указываются названия, используемые в технологии удобрений и в агрохимии.

направленности настоящей диссертации, нам представляется необходимым более детально остановиться на классификации фосфорсодержащих удобрений, которую считаем необходимым дополнить, по крайней мере, еще двумя признаками.

Первый из этих признаков – метод получения фосфорсодержащих удобрений как функция выбранного метода переработки исходного сырья, так как последний во многом определяет структуру и свойства получаемых удобрений. В работе [187, с. 73] авторы, хотя и не включают указанный признак в классификацию фосфорных удобрений, отмечают: «Выбор метода переработки природных фосфатов зависит от химического и минерального состава сырья. Современные методы переработки могут быть разделены на три группы:

- механическое измельчение фосфатов с получением фосфоритной муки, которую используют в качестве удобрений;

- химическое разложение фосфатов минеральными кислотами, чаще всего серной, фосфорной и азотной или их смесями. Этими методами получают простой и двойной суперфосфаты, преципитат и сложные удобрения;

- термическое разложение фосфатов при высоких температурах (1200 – 1800 °С) с получением различных продуктов. Электротермической возгонкой получают элементарный фосфор, обработкой фосфатов при высокой температуре водяным паром, фосфорной кислотой и другими продуктами – обесфторенный фосфат, плавленый магниевый и термощелочные фосфаты, металлургические шлаки».

К указанным трем группам методов переработки фосфатного сырья следует добавить еще один метод, вытекающий из результатов настоящей диссертации – приготовление тем или иным способом фосфатной шихты с последующим полу-

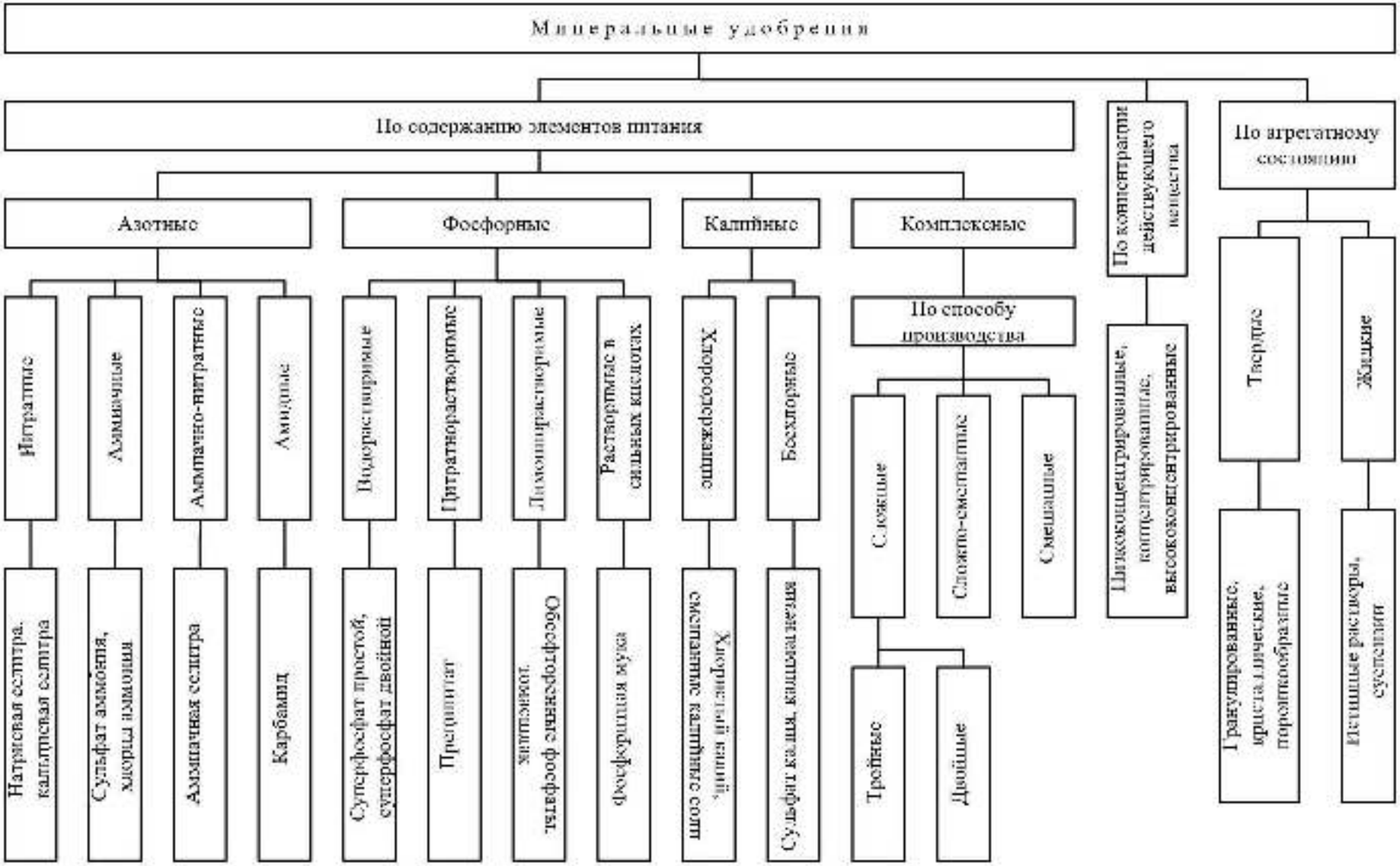


Рисунок 1.1 Классификация минеральных удобрений (по работе [10])

чением по стекольной технологии при температурах 1080 – 1180 °С стеклообразных удобрений типа AVA (стекол в базисной системе K_2O – (Mg,Ca)O – P_2O_5).

Второй признак, по которому нам представляется необходимым квалифицировать фосфорсодержащие удобрения, – это их структура. Так, по первым двум методам переработки получают кристаллические (поликристаллические удобрения), по третьему методу – как поликристаллические, так и содержащие стеклообразную фазу (порядка 5%), либо полностью находящиеся в стеклообразном состоянии, но только в виде гранул размером 1 – 3 мм, получаемых при резком охлаждении перегретого расплава струей воды под давлением (плавленые фосфорно-магниевые удобрения). И, наконец, по добавленному нами на основании результатов настоящей диссертации методу получают стеклообразные фосфорсодержащие удобрения (фосфатные стекла) в промышленных ванных стекловаренных печах.

1.1.2 Поликристаллические фосфорсодержащие удобрения

Свойства, получение и применение поликристаллических фосфорсодержащих удобрений освещены в большом количестве работ (см., например, [154, 187, 155, 44]. Поэтому мы лишь кратко остановимся на некоторых моментах, связанных с промышленными (многотоннажными) фосфорсодержащими удобрениями, а именно с фосфоритной мукой, с простым и двойным суперфосфатом и с преципитатом.

1.1.2.1 Фосфоритная мука

Фосфоритная мука отвечает требованиям ГОСТ 5716–74 [29]. Ее получают тонким помолом фосфоритов. Фосфориты представляют собой осадочные горные породы, в основном образованные минералами группы апатита. Фосфоритная мука – это сухой, пылящий, тонкий порошок. Она не гигроскопична, не слеживается,

хорошо рассеивается. При предельной влагоемкости (3,7 %) фосфоритная мука практически теряет сыпучесть.

Фосфор в фосфоритной муке содержится в виде ортофосфата кальция, входящего в состав фторапатита $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot 7CaF_2$, гидроксилапатита $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$; карбонатапатита $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3$, которые не растворимы в воде и плохо растворимы в слабых кислотах.

Наиболее эффективна фосфоритная мука при использовании на кислых подзолистых, серых лесных, болотных и выщелоченных черноземных почвах, так как в кислой среде фосфор постепенно переходит в доступную растениям форму – $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$. Применяют фосфоритную муку и в смесях с иными удобрениями (например, калийными), как нейтрализующую добавку к кислым удобрениям (простому суперфосфату и др.), а также для приготовления навозных и торфяных компостов. Фосфоритная мука обладает длительным последействием, не слеживается, хорошо рассеивается, имеет невысокую стоимость, экологически безвредна, что является ее достоинствами. Недостаток фосфоритной муки – сильное пыление.

Тонина помола является основным показателем качества фосфоритной муки. 90 % фосфоритной муки должно проходить через сито с отверстиями диаметром 0,18 мм.

Фосфоритная мука выпускается четырех марок: А, Б, В, С, в которых массовая доля фосфатов (в пересчете на сухое вещество) составляет соответственно 29, 26, 23 и 20 %. Массовая доля воды у всех марок – 1,5 %.

Для производства фосфоритной муки в наибольшей степени пригодны желваковые фосфориты Вятко-Камского, Егорьевского, Полпинского и других месторождений. Ракушечные фосфориты прибалтийских месторождений (Маарду, Кингисепп) менее эффективны по сравнению с желваковыми. Апатитовые руды и фосфориты Каратау даже при очень тонком измельчении практически не растворяются почвенными растворами, и фосфор из них не переходит в форму, усвояе-

мую растениями. Это объясняется большой прочностью кристаллической решетки апатита.

1.1.2.2 Простой суперфосфат

В простом суперфосфате фосфор находится в виде $Ca(H_2PO_4)_2$ H_2O и свободной ортофосфорной кислоты. Его твердая фаза – это $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, $CaSO_4$ с примесью $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ и кремнегель $SiO_2 \cdot nH_2O$. Массовая доля твердых веществ – 65 – 72 %, из которых 50 – 55 % $CaSO_4$. Как примеси в растворе содержаться катионы натрия, калия, магния, алюминия, железа(II) и железа(III), а также анионы SiF_6^{2-}, AlF_6^{3-} и др.

Содержание усвояемого оксида фосфора(V), содержащегося в виде различных соединений: H_3PO_4, $Ca(H_2PO_4)_2$, $Mg(H_2PO_4)_2$, $CaHPO_4$, фосфатов железа и алюминия, служит критерием качества простого суперфосфата[116].

В промышленном производстве используется непрерывный способ получения удобрения, при котором подача руды и кислоты, а также выгрузка готового продукта проходят одновременно и непрерывно [116].

Технология производства суперфосфата состоит из трех стадий: разложения фосфоритной руды серной кислотой, созревания и дозревания суперфосфата. При нейтрализации (в том числе аммонизации) простого суперфосфата, сочетающейся обычно с его грануляцией, вызревший (складской) продукт подвергается дополнительной обработке.

В настоящее время в промышленности в основном используют процессы без складского дозревания продукта, камерные и бескамерные [187].

1.1.2.3 Двойной суперфосфат

При разложении природных фосфатов ортофосфорной кислотой получают концентрированное фосфорное удобрение – двойной суперфосфат, который со-

держит в 2 – 3 раза больше усвояемого P_2O_5, чем простой. Согласно классификации Международной ассоциации производства суперфосфата и сложных удобрений (ИСМА) двойной суперфосфат содержит 25 мас.% P_2O_5, тройной – 43 – 44 мас.% P_2O_5. В Западной Европе двойной суперфосфат носит наименование тройного суперфосфата [16]. Внешний вид и фазовый состав двойного суперфосфата похож на простой суперфосфат, но его твердая фаза почти не содержит сульфата кальция, являющегося балластом.

Содержание свободной ортофосфорной кислоты и влажность продукта определяют гигроскопичность двойного суперфосфата.. Высушенное удобрение поглощает влагу до установления равновесия между свободной ортофосфорной кислотой и влажным воздухом. Двойной суперфосфат можно высушить до стабильной влажности 3 – 4 (при массовой доле свободной кислоты в пересчете на P_2O_5 1,5 – 2,0 %).

Двойной суперфосфат выпускают в гранулированном виде двух марок: А и Б, в которых массовая доля усвояемых фосфатов (в пересчете на P_2O_5) соответственно 46 ± 1 и 43± 1 %, а массовая доля воды у обеих марок не более 3 %. Качество двойного гранулированного суперфосфата регламентирует ГОСТ 16306–80 [30].

Существуют два основных метода производства двойного суперфосфата в производственных условиях: камерный – с применением для разложения фосфата концентрированной ортофосфорной кислоты (массовая доля в пересчете на P_2O_5 до 55 %) и бескамерный, или поточный – с применением неупаренной ортофосфорной кислоты более низкой концентрации (массовая доля в пересчете на P_2O_5 28 – 45 %). Распространение получили также камерно-поточный и ретурный способы производства.

1.1.2.4 Преципитат

Удобрение, содержащее до 40 % P_2O_5 в цитратнорастворимой форме, основным компонентом которого является дигидрат гидроортофосфата кальция (двухводный дикальцийфосфат) $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, – это преципитат. Его получают в виде порошка из растворов ортофосфорной кислоты осаждением (преципитированием) известковым молоком или водной суспензией измельченного известняка при 40 – 50 °С с последующими отфильтровыванием, сушкой и измельчением. При этом использование для преципитирования известняка предпочтительнее и позволяет осадить 90 – 92 % P_2O_5.

После обработки обесфторенного раствора известняком осаждение может быть завершено известковым молоком. При достаточно чистой исходной кислоте (например, при использовании ортофосфорной кислоты, полученной из апатитового концентрата) возможно ее преципитирование одним известняком с получением продукта, содержащего (в пересчете на сухое вещество) 40 – 44 % P_2O_5 в цитратнорастворимой форме

Преципитат мало гигроскопичен и при очень небольшой влажности (до 1 %) хорошо рассеивается, в то время как при влажности 9 % он совершенно не рассеивается.

Достоинствами преципитата как удобрения следующие: высокая концентрация усвояемой P_2O_5, одинаковая с суперфосфатом эффективность на всех типах почв и для всех культур, уменьшение почвенной кислотности при его применении на кислых почвах. Являясь нейтральным, преципитат не разрушает тару. В то же время его стоимость сравнительно высока, что ограничивает применение преципитата как удобрения.

1.1.3 Термические фосфаты

Термические фосфаты – это продукты высокотемпературной переработки (спекание или сплавление) природных фосфатов с различными добавками: фосфорной кислотой, кремнеземом, известняком (обесфторенные фосфаты), силикатами магния (ПФМУ – плавленые фосфорно-магниевые удобрения, называемые также ПМФ – плавленые магниевые фосфаты), шелочными соединениями (термофосфаты). К термическим фосфатам условно относят основные металлургические шлаки, богатые фосфором.

Кристаллическая решетка фторапатита при термической обработке природных фосфатов разрушается с образованием ортофосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2$ и других цитратно- и лимоннорастворимых фосфатных соединений. В зависимости от состава фосфата и добавки получаемые продукты содержат 20 – 41 % P_2O_5 и 0,0 – 0,3 % F. Они могут применяться как удобрения. Обесфторенные кормовые фосфаты (содержание F не более 0,2 %) могут быть успешно применены для нейтрализации свободной кислотности суперфосфата.

Термические фосфаты выпускают в относительно небольших количествах, причем в России производят только обесфторенные кормовые фосфаты и основные металлургические шлаки.

1.1.3.1 Обесфторенные кормовые фосфаты

Обесфторенные фосфаты получают гидротермическим методом – нагреванием природных фосфатов до температур порядка 1300 – 1600 °С в присутствии водяного пара. В зависимости от состава шихты синтез проводят путем спекания или плавления.

1.1.3.2 Термощелочные фосфаты (термофосфаты) и основные металлургические шлаки

Простота технологического процесса, отсутствие необходимости затрат кислот, необходимых при других способах получения фосфорных удобрений, возможность использования без обогащения низкокачественного сырья с низким содержанием P_2O_5.

Фосфатное вещество большинства термофосфатов представлено хорошо растворимым в 2 %-ой лимонной кислоте ренанитом $CaNaPO_4$.

Термощелочные фосфаты получают спеканием смеси измельченного природного фосфорита и соды во вращающихся печах при 1100 – 1250 °С, смеси апатитового концентрата, сульфата натрия и углерода в соотношении 1 : 0,6 : 0,3 при 1000 – 1200 °С, смеси апатита, кремнезема, кальция и магния при 1350 – 1400 °С.

Норма расхода соды обычно составляет 1,20 – 1,25 моль на 1 моль P_2O_5 и определяется содержанием P_2O_5 и фтора в сырье. Количество оксида кремния(IV) рассчитывается на связывание избыточного оксида кальция (по отношению к составу ренанита) [116].

Независимо от состава исходной смеси полученный клинкер охлаждают, дробят и размалывают. Термофосфат на основе апатитового концентрата и соды содержит около 30 % общего P_2O_5 ($P_2O_{5общ}$) и 28 % лимоннорастворимого P_2O_5 ($P_2O_{5\ лим}$).

1.1.3.3 Плавленые фосфорно-магниевые удобрения (плавленые магниевые фосфаты)

При термической переработке природных фосфатов для получения продуктов с высоким содержанием P_2O_5 в усвояемой форме, как отмечается в работе [156], необходимо разрушить кристаллическую решетку апатита, что может быть достигнуто путем его обесфторивания и образования фаз с кристаллической ре-

шеткой, отличающейся от структуры апатита, в результате взаимодействия его с различными реагентами. Это может быть достигнуто спеканием или плавлением шихты.

Как правило, процесс спекания связан с меньшими энергетическими затратами и обеспечивает получение продукта с низким содержанием фтора. В то же время он выдвигает очень жесткие ограничения по содержанию в сырье примесей, способных вызывать образование легкоплавких фаз, эвтектик и твердых растворов, так как реализация процесса спекания исключает появления в шихте жидкой фазы.

Проведенная в работе [157] термодинамическая оценка взаимодействия фаз в разрезе $Ca_3(PO_4)_2$ – $Mg_3(PO_4)_2$ – Mg_2SiO_4 – Ca_2SiO_4, выполненная без учета влияния образования твердых растворов и при отсутствии сведений о существовании четверных фаз, показала, что стабильным является сочетание ортофосфата кальция и ортосиликата магния. Отмеченное соответствовало данным работы [208] о том, что в системе $Ca_3(PO_4)_2$ – Mg_2SiO_4 отсутствуют другие фазы и твердые растворы, а существует эвтектика, плавящаяся при 1386 °С. В продуктах спекания при 1300 °С значение степени перехода компонентов в лимоннорастворимую форму $K_{лим}$ = ($c_{лим}/c_{общ}$)100 % ($c_{общ}$ и $c_{лим}$ – содержание компонентов общее и растворимое в 2 %-ой лимонной кислоте) должно составлять 100 % , так как при этой температуре стабилен полностью растворимый α-$Ca_3(PO_4)_2$. Однако при массовой доле в смеси форстерита (Mg_2SiO_4) от 1 до 9 % значение $K_{лим}$ P_2O_5 снижалось от 60 до 39 %, что авторами работы [93] было объяснено взаимодействием реагентов с образованием нагельшмитита ($5CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}P_2O_5$) и магнийвитлокита ($Ca_7Mg_2(PO_4)_5$). Это противоречит данным о фазовых соотношениях в системе $Ca_3(PO_4)_2$ – $Mg_3(PO_4)_2$, согласно которым при температуре спекания мог бы образоваться витлокит с меньшим содержанием магния.

Исследование взаимодействия α-$Ca_3(PO_4)_2$ с Mg_2SiO_4 при температуре 1300 °С позволило автором работ [158;159] установить, что в результате взаимодействия исходных веществ не образуется сочетание нагельшмитита с магнийсо-

держащим витлокитом, а ортосиликат магния практически полностью растворяется в ортофосфате кальция с получением новой фазы со структурой витлокита. В продукте спекания смеси помимо этой фазы находилось лишь небольшое (менее 5 %) количество стеклофазы. В результате внедрения в ортофосфат MgO и SiO_2 в отношении, превышающем эту величину в исходном силикате, незначительная часть PO_4^{3-} переходит в $P_2O_7^{4-}$.

Магний- и кремнийсодержащие витлокиты образуются и при спекании α-$Ca_3(PO_4)_2$ с окерманитом ($Ca_2MgSi_2O_7$) и диопсидом ($CaMgSi_2O_6$). Замена ортосиликата на ди- и метасиликат приводит к уменьшению содержания в получающемся витлоките CaO и P_2O_5 и к увеличению MgO, SiO_2 и $P_2O_7^{4-}$. Эта замена приводит к увеличению содержания в продукте спекания стеклофазы.

Значительно менее жесткие требования к качеству сырья предъявляются при переработке его плавлением. В этом случае, напротив, ставится задача введения в шихту компонентов, которые могут реагировать с апатитом с образованием легкоплавких фаз и эвтектик. Желательно, чтобы используемые флюсующие добавки содержали компоненты, полезные для растений. Поэтому в случае рационального выбора шихт для производства удобрений методом плавления можно не только достичь снижения требований к качеству природных фосфатов, расширив тем самым сырьевую базу фосфатного сырья за счет использования низкокачественных фосфатов и отходов обогащения, но и получать сложные удобрения. Одним из направлений реализации такой задачи является разработка технологии и создание производства ПФМУ.

Вскоре после открытия удобрительных свойств томасшлаков (1875 г.) появляются первые сведения о возможности перевода фосфатов в усвояемое состояние путем термообработки. Одним из первых патентов по искусственному сплавлению фосфоритной руды с силикатами кальция является патент С. Тада (США, 1897 г.), а первая информация об использовании силикатов магния приведена в патенте В. Уолтерса (США, 1903 г.). В 1890 – 1920 гг. в США подано большое число заявок по термофосфатам. В это же время (1913 г.) профессор Казанского

университета А.А. Остряков проводил свои опыты по получению и испытанию термофосфатов. Итог работ в области плавленых фосфатов был подведен лишь в 1943 г., когда в США было создано производство ПФМУ. На электропечах двух типов (дуговой косвенного нагрева мощностью 25 кВт и одноэлектродной прямого нагрева мощностью 90 кВт) при температурах от 1450 до 1550 °С плавили высокосортный теннесийский фосфат с окисью магния (молотый магнезитовый кирпич) и с окисью кремния (кремневая галька), в одном случае, и с оливином (Mg,Fe)2SiO_4 (штат Новая Каролина), в другом, и после закалки плава получали продукт, содержащий (масс. %): 20 % усвояемого P_2O_5, 17 % MgO и 23% SiO_2. Продукт, измельченный до 100 меш (0,147 – 0,152 мм), был подвергнут испытаниям по выращиванию суданской травы в теплице на двух типах почв и оказался таким же эффективным, как и простой, и двойной суперфосфаты.

В Японии ПФМУ начали производить в 1949 г. Причинами для налаживания его производства были большие запасы фосфоритов. ПФМУ, производимое в Японии, имело следующий средний состав (масс. %): 19 – 21 % P_2O_5, 15 – 18 % MgO, 26 – 29 % CaO, 22 –24 % SiO_2, 4 % Fe_20_3, 0,06 % Mn, 0,02 % Cu, 0,02 % Co, 0,004 % Mg.

Уже в начале 1965 г. ПФМУ в Японии производили на 12 заводах. Общая производственная мощность составляла 944,8 тыс. т. в год. В 1969 г. количество заводов возросло до 14, а их годовая производственная мощность до 1099 тыс. т. На 10 заводах (78% общих мощностей) использовали электропечи, а на остальных – газо-мазутные печи. В 1984 г. в соответствии с государственной программой по ликвидации избыточных мощностей было принято решение о сокращении годовых мощностей предприятий по выпуску ПФМУ на 250 тыс. т и сосредоточении основных мощностей на предприятиях, оснащенных высокопроизводительными печами[156].

В настоящее время Япония – ведущий представитель по производству ПФМУ электротермическим методом, насчитывающая около десятка предприятий по выпуску этого удобрения. ПФМУ наиболее пригодны для почв тропиче-

ской и субтропической зон. Именно в этих зонах японские фирмы строят совместные предприятия по выпуску ПФМУ.

Производство ПФМУ широко распространено в Китае, Вьетнаме и Тайване, где удобрение производится в шахтных и вращающихся печах.

Работы по использованию ПФМУ в сельском хозяйстве показали его эффективность при размере частиц менее 60 меш (0,246 – 0,251 мм) на многих видах почв (исключая щелочные) и для многих сельскохозяйственных культур. Особенно ПФМУ эффективны на кислых почвах, испытывающих недостаток в фосфоре и магнии.

В СССР систематические научно-исследовательские работы и опытно-производственные испытания по получению ПФМУ были начаты в 1947 г. и весьма интенсивно проводились около десяти лет. Как и в зарубежных работах в их основе лежала идея получения ПФМУ плавлением шихты, приготовленной смешением фосфатного и магнезиального компонентов. В качестве фосфатной составляющей шихты рассматривались хибинский апатитовый концентрат, апатит-нефелиновые руды (в то время еще очень богатые по содержанию P_2O_5), фосфориты Каратау и Егорьевского месторождения. Оливинит Хабозерского месторождения использовался в качестве магнезиальной составляющей. Результаты этих работ, которые нашли наиболее полное отражение в работе [15], указывают на то, что оказалось возможным получить ПФМУ, содержащее 19,0 – 22,7 % P_2O_5 (из них 91 – 95 % в лимонно-растворимой форме) и 9 – 14 % MgO, путем плавления шихты в электропечах и печах, отапливаемых жидким и газообразным топливом, с последующей закалкой расплава водой. Согласно сформулированному требованию к составу шихты для получения ПФМУ он должен содержать следующее отношение количеств веществ компонентов: 3,0 – 5,0 CaO : 0,5 – 2,0 MgO : 1,0 – 2,0 SiO_2 : 1,0 P_2O_5.

В 1947 г. в Кировске НИУИФ совместно с Кольской базой Академии наук СССР и трестом «Апатит» осуществил полупромышленную проверку разработанной технологии в электропечи мощностью 1000 кВт, используемой для произ-

водства карбида кальция[202]. После естественной сушки продукт измельчался в шаровой мельнице до тонины 80 меш (0,177 – 0,178 мм). Примерный состав продукта, полученного из апатитового концентрата (масс. %): 23 – 24 % $P_2O_{5\ общ}$, 21 – 22 % $P_2O_{5\ лим}$, 10 – 11 % MgO, 30 – 34 % CaO, 20 – 25 % SiO_2. Средний расход электроэнергии составил 750 кВт·ч на тонну готового продукта.

Значительное число работ по исследованию процесса получения ПФМУ выполнено в НИУИФ в 50-е – 60-е гг. Процесс получения ПФМУ изучался применительно к главнейшим месторождениям фосфатов СССР. Лабораторные и заводские испытания были проведены на кольском апатитовом концентрате, апатитовой руде, фосфоритах Каратау, егорьевских фосфоритах и енских фосфатах. Были проведены вегетационные и агрохимические испытания некоторых полученных ПФМУ, которые показали, что измельченные продукты могут применяться практически на всех почвах страны и заменять собой сочетание суперфосфата и сульфата магния [15]. Наибольшая эффективность ПФМУ достигалась при их измельчении до фракции менее 0,16 мм.

Агрохимическая эффективность ПФМУ связана не только с присутствием в них фосфора и магния, но также с тем, что в них находится в усвояемой форме кремний, который, как показала практика использования металлургических шлаков [46], способствует укреплению стеблей и сокращению срока вегетационного развития растений. И, наконец, высокое содержание кальция в ПФМУ способствует раскислению почв. Отмеченное указывает на наибольшую целесообразность использования ПФМУ в Нечерноземье.

Практическая реализация результатов рассмотренных исследований не была в свое время осуществлена, а в дальнейшем стала вообще проблематичной из-за острейшего дефицита хибинского апатитового концентрата, а также в связи с тем, что разработка Хабозерского месторождения оливинита в обозримом будущем не предусматривалась.

После 1955 г. НИУИФ переключился на получение обесфторенных фосфатов, одной из причин чего явилась сложность создания теплотехнического агрегата для получения ПФМУ.

В работе [15] высказано мнение, что в качестве сырья для ПФМУ наиболее целесообразно использование руд Ковдорского месторождения, так как в его недрах содержатся одновременно как фосфатные, так и магнезиальные минералы, необходимые для приготовления шихты. Это исключает необходимость раздельных добычи и измельчения обоих компонентов шихты и сокращает расходы на транспортировку сырья. Однако в 1955 г. еще не была отработана технология обогащения руды, и месторождение еще не разрабатывалось. Вероятно, по этой причине вопрос о получении ПФМУ из ковдорского сырья практически не рассматривался.

Систематические исследования по получению ПФМУ из ковдорского сырья были начаты в 1978 г. институтом химии Кольского научного центра АН СССР совместно с НИУИФ и ЛенНИИгипрохим. В то время уже разрабатывалось комплексное железоруднофосфатное Ковдорское месторождение, в течение длительного времени работала магнетитовая обогатительная фабрика (МОФ), выпускавшая магнетитовый концентрат, а в 1976 г. вступила в строй апатито-бадделеитовая обогатительная фабрика (АБОФ), на которой из хвостов МОФ получали апатитовый и бадделеитовый концентраты. Переработка апатитового концентрата на действующих предприятиях по получению удобрений кислотными методами оказалась неудачной, что вызвало затруднения с его использованием и привело к его рассмотрению как одного из компонентов шихты для получения ПФМУ. В качестве другого компонента опробовались скопившиеся в хвостохранилище до пуска АБОФ хвосты МОФ, в которых содержалось до 23 % MgO и 12,6 % P_2O_5. В работе [92] было показано, что из таких шихт возможно получение ПФМУ, которые по своей агрохимической эффективности в год внесения равноценны сочетанию двойного суперфосфата с сульфатом магния, а по последействию превосходят последнее.

С целью снижения температуры плавления были проведены исследования по внесению в шихту флюсующих добавок, в качестве которых было предложено использование флогопита и других слюд [1], а также некоторых железосодержащих минералов [2].

В отрасли в качестве наиболее вероятных плавильных агрегатов в то время рассматривались агрегаты, работающие за счет сжигания топлива. В них вследствие образования значительного количества водяного пара происходит глубокое обесфторивание фосфатов. Применительно к таким условиям в работе [160] и было рассмотрено взаимодействие минералов, содержащихся в шихте, при нагревании. Именно для этих условий были определены и оптимальный состав шихт для ПФМУ, и отношение количеств веществ компонентов в них. Согласно работе [161] в шихте должно содержаться P_2O_5 (19 ± 1) %, MgO (16 ± 2) %, SiO_2 (16 ± 2) %, а отношение количеств веществ компонентов может составлять 4,0 – 4,3 CaO : 3,0 – 4,2 MgO : 1,8 – 2,5 SiO_2 : 1,5 – 1,9 CO_2 : 1,0 P_2O_5.

Опытные испытания по получению ПФМУ в плавильных агрегатах циклонного типа из смесей апатитового концентрата с лежалыми хвостами МОФ, отвечающих указанному в работе [161] интервалу отношения количеств веществ компонентов в шихте, показали, что в данном случае получается продукт, содержащий 20 – 22 % P_2O_5 и 17 – 19 % MgO, у которого $K_{лим}$ = 92 – 96 % [162].

С 1981 г. началась отработка технологии электротермического получения ПФМУ. В результате опытных плавок в электротермических печах порошкообразных шихт из указанных компонентов было установлено [163], что при содержании в шихте более 5 % CO_2 процесс плавки затрудняется.

После определения области использования ковдорского апатитового концентрата встал вопрос о получении сырья для производства ПФМУ из отходов обогащения руды на Ковдорском ГОК. В качестве последних рассматривались упомянутые выше скопившиеся в хвостохранилище отходы МОФ, а также хвосты АБОФ после выделения апатитового концентрата и фракции, обогащенной баддeлеитом, а в перспективе также продукты и отходы обогащения не разрабатывав-

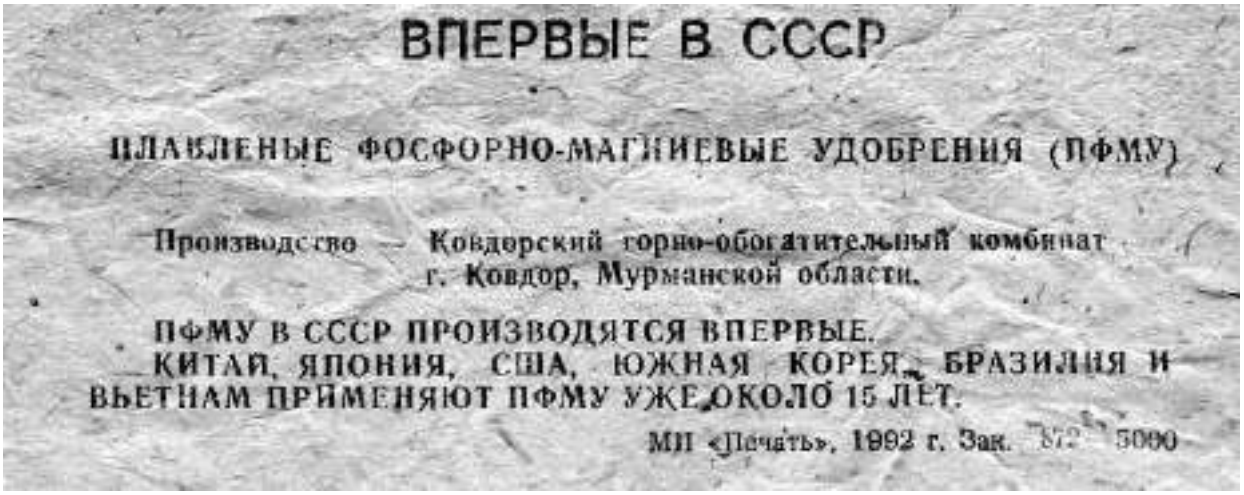
шихся маложелезистых апатитсиликатных руд. Наличие в этих источниках сырья как апатита, так и силикатов магния, поставил вопрос о целесообразности разработки технологии обогащения их с получением качественно нового продукта – фосфатно-магнезиального концентрата (ФМК), который в идеальном случае содержал бы фосфатные и магнезиальные минералы в количествах, отвечающих требованиям по составу шихты. Результаты предварительных исследований по обогащению некоторых источников сырья показали принципиальную возможность достижения данной цели.

С учетом результатов выполненных ранее исследований в работе [47] для дальнейшей проработки была предложена технологическая схема, включающая следующие операции: сгущение отходов обогащения; флотация с получением ФМК; фильтрация; шихтоподготовка (окомкование, низкотемпературная сушка, классификация шихты); плавление шихты; водная грануляция расплава; сушка, измельчение и классификация готового продукта; очистка отходящих газов и закалочной воды.

Для целенаправленной разработки технологии предварительно требовалось определить предполагаемый район организации производства ПФМУ и выбрать метод плавления шихты. Выполненное сотрудниками ЛенНИИгипрохим предварительное сопоставление различных вариантов с учетом максимального использования сырья, энергообеспеченности района, производительности плавильных агрегатов, транспортировки сырья и готового продукта показало, что наиболее предпочтительно создание производства ПФМУ электротермическим методом в Ковдоре. Это предопределило необходимость проведения целого комплекса научно-исследовательских и опытных работ, которые и были выполнены ЛенНИИгипрохим совместно с Кольским научным центром АН СССР, ГИГХС и Ковдорским ГОК. Результаты этих исследований наиболее подробно отражены в работе [156]. На их основе было выполнено технико-экономическое обоснование целесообразности создания промышленного производства на базе отходов Ковдорского

ГОК. На этом предприятии было создано опытно-промышленное производство ПФМУ, выпустившее партию этого удобрения.

На рисунке 1.2 приведены начальный и конечный фрагменты уже раритетного рекламного листка 1992 г., которым сопровождалась продукция этой партии.


ВПЕРВЫЕ В СССР

ПЛАВЛЕНЫЕ ФОСФОРНО-МАГНИЕВЫЕ УДОБРЕНИЯ (ПФМУ)

Производство — Ковдорский горно-обогатительный комбинат г. Ковдор, Мурманской области.

ПФМУ В СССР ПРОИЗВОДЯТСЯ ВПЕРВЫЕ.
КИТАЙ, ЯПОНИЯ, США, ЮЖНАЯ КОРЕЯ, БРАЗИЛИЯ И ВЬЕТНАМ ПРИМЕНЯЮТ ПФМУ УЖЕ ОКОЛО 15 ЛЕТ.

МП «Печать», 1992 г. Зак. [illegible] 5000

Рисунок 1.2 – Фрагменты рекламного листка ПФМУ производства Ковдорского ГОК

Да, это было в первый и в последний раз в СССР. После распада СССР промышленный выпуск ПФМУ продолжен не был.

Несмотря на значительное количество исследований, выполненных в России по ПФМУ (см., например, [201; 136]), реальных перспектив организации его производства в обозримом будущем не видно. Наиболее близко к этому вопросу подошел Н.Н. Дербунович [47], работавший в области ПФМУ еще в СССР (см., например, [163]). На основании проведенных научно-исследовательских работ по изучению процесса получения ПФМУ из отечественного фосфатного сырья и отходов были подготовлены исходные данные и ТЭО строительства предприятий по производству ПФМУ в составе Ковдорского ГОК, строящегося Селигдарского ГОК, Джамбульского ПО «Химпром».

И, наконец, рассмотрение материалов по ПФМУ, приводящихся, в первую очередь, в учебной литературе, является подтверждением сделанного нами во введении вывода о том, что одной из причин отсутствия (до реализуемого нами

проекта) целенаправленной разработки стекол для использования в качестве минеральных удобрений является научная направленность ученых, традиционно занятых в области разработки минеральных удобрений.

Мы считаем необходимым особо подчеркнуть, что приводящиеся ниже материалы не являются приглашением к дискуссии, а тем более критикой тех или иных авторов. Они приводятся лишь с целью подтверждения сформулированного выше вывода.

Авторами работы [155, с. 1051] указывается «Вытекающий из печи плав…», т.е. используется специфический для металлургии термин «плав» вместо применяемого в стеклоделии термина «расплав».

В работах [10, с. 147;45, с. 1052] используется выражение «аморфный стекловидный расплав», а в работе [200, с. 264] – «стекловидный расплав». Расплав – это жидкое состояние вещества и непонятно как он может быть аморфным или кристаллическим. Более того, стеклообразный – это похожий на стекло, а стекло – твердое состояние вещества. Поэтому следует применять термин «стеклообразующий расплав», но не «стекловидный расплав».

И, наконец, следует отметить имеющееся в работе [45, с. 1051] указание на отсутствие химического взаимодействия при сплавлении природных фосфатов с магниевыми силикатами. При этом отмечается: «Магний также не встраивается в кристаллические решетки силикофосфатов кальция. Действие магния проявляется в основном в образовании легкоплавких магниевых силикатов, препятствующих кристаллизации фторапатита и способствующих уменьшению вязкости образующихся расплавов». Достаточно отметить, что полностью остается непонятным о каких кристаллических решетках силикофосфатов кальция идет речь, если апатит не взаимодействует с магниевыми силикатами. Аналогичная мысль высказывается и в работе [44, с. 147], где отмечается: «Сплавление природных фосфатов с магниевыми силикатами не связано с определенными химическими взаимодействиями исходных компонентов». Можно было бы в противовес этим высказывани-

ям указать на работы [158;159] по изучению взаимодействия α-$Ca_3(PO_4)_2$ с Mg_2SiO_4 при температуре 1300 °С, однако отметим лишь следующее.

Во-первых, говоря о природных сырьевых материалах нельзя не учитывать чистоту сырья (наличие примесей, которые при рассмотрении игнорируются). Во-вторых, нельзя говорить об образовании каких-либо определенных химических соединений в расплаве стекла. В-третьих, диаграмма состояния в системе $Ca_3(PO_4)_2$ – $MgSiO_3$, в которой имеется только эвтектика, не может служить указанием на наличие или отсутствие тех или иных превращений в расплаве стекла этой системы. Ведь если бы это было так, то в подсолидусной области должна была бы образоваться микрогетерогенная смесь $Ca_3(PO_4)_2$ и $MgSiO_3$, а отсутствие в ПФМУ кристаллов будет говорить о наличии двух несмешивающихся между собой стекол. Доказательств последнему в литературе нет.

Отметим, что говоря о стекле, следует четко понимать, что ему присуще химически микронеоднородное строение. Обосновывая химическую природу микронеоднородности стекол, Р.Л. Мюллер показал [117; 118], что во время синтеза в соответствии с законами термодинамики происходит преимущественное взаимодействие различных составляющих стекло компонентов. Этот вывод был доказан для практически всех классов стекол его учеником [164] и последователями [80; 189]. Поэтому не могут расцениваться как состоятельные никакие выводы о тех или иных определенных химических соединениях. Структурные единицы в стеклах, которые определяют его строение, Р.Л. Мюллер никогда не рассматривал как определенные химические соединения, а видел их по образному выражению А.А. Пронкина [164] как «элементарные кирпичики», из которых состоит структура стекла.

И, наконец, говоря о ПФМУ, особо хочется отметить работу [136], которая при всем интересе, который могут вызвать ее результаты, является образцом непонимания различий между разработанными нами удобрениями типа AVA и ПФМУ. Без всяких ссылок на наши исследования авторы работы [136] рассматривают разработанные нами удобрения как водорастворимые, что является полным

искажением действительности, и указывают, что они производились на Волховском химическом заводе. Надо отметить, что на данном заводе был выпущен лишь один из вариантов шихты для синтеза удобрений, а сам синтез осуществлялся на Маловишерском стекольном заводе АООТ «Светлана» (в настоящее время ООО «Светлана-Маловишерский стекольный завод»). В статье актуальность решаемой проблемы подтверждается именно нашими разработками, но при этом полученное авторами ПФМУ является лимоннорастворимым, а нашему удобрению приписана водорастворимость.

Мы уже не говорим о каких-то неизвестных зарубежных работах аналогичных нашим, на которые указывают авторы [136]. Таких нет!

1.2 Теория химически микронеоднородного строения стекла Р.Л. Мюллера. Фосфатные стекла и перспективы их применения

1.2.1 Теория химически микронеоднородного строения стекла Р.Л. Мюллера

Стекло было известно древнейшим цивилизациям [94]. Однако теоретические концепции о природе стеклообразного состояния стали интенсивно развиваться сравнительно недавно, начиная с XVIII века.

Путь, по которому прошла наука в этом вопросе, а также многочисленные теории строения стекла нашли отражение в многочисленных публикациях (см. например [52; 10; 8]).

Модель пространственной сетки получила заметное развитие в 50-60 годы прошлого века в работах А. Винтер-Кляйн [297], Р.Л.Мюллера [117; 118; 131; 121; 122], В.Ф. Кокориной [96; 255]. Отмеченные работы, по сути, являются пионерскими, так как их авторы с единых позиций трактовали процессы стеклообразования как в оксидных, так и в халькогенидных системах.

Особое место среди этих работ принадлежит работам Р.Л. Мюллера, выводы которых по настоящее время способствуют интерпретации целого ряда экспериментальных результатов, полученных на различных стеклообразных материалах, включая пеноматериалы. Указанное служит основанием для более подробного рассмотрения основных положений указанных работ. Как уже отмечалось в разделе 1.1.3.3, Р.Л. Мюллер обосновал химическую природу микронеоднородности стекол. В своих трудах он развил концепцию о решающей роли пространственно направленных короткодействующих связей в процессе стеклообразования.

Согласно представлениям Р.Л. Мюллера «для проблемы стеклообразного состояния… существенно знание основной структурной единицы и природы химических связей последней… Склонность определенных веществ к стеклообразованию связана… с преобладанием в них направленных связей с пониженным радиусом действия. Такими являются. в первую очередь мощные, ковалентные связи, действующие между атомами тугоплавких окислов элементов III – V групп периодической системы… Ковалентные связи в атомной сетке (например, кварца) обусловливают при не очень высоких температурах пониженные амплитуды колебаний атомов по сравнению с амплитудами колебаний ионов в ионной решетке (например, хлористого натрия). В этом различии и кроется, мне кажется, причина высокой вязкости и повышенной энергии активации перегруппировки атомов, наблюдаемых у веществ, склонных к стеклообразованию» [131, с. 62].

Иначе говоря, он считал, что именно пространственно направленные близкодействующие ковалентные связи мешают системе перейти при охлаждении в кристаллическое состояние и, тем самым, предопределяют отсутствие дальнего порядка. В его концепции большое значение приобретает тот факт, что «силовые постоянные ковалентных связей значительно выше силовых постоянных ионных связей» [131, с. 65]. Ввиду больших значений силовых постоянных при охлаждении стеклообразующих расплавов затруднены атомные перегруппировки, необходимые для кристаллизации. Следует отметить, что подробно разработана и иная точка зрения. Согласно ей все специфические свойства стеклообразного состоя-

ния обусловлены, наоборот, аномально малыми значениями квазиупругих констант [95].

В рамках своей концепции Р.Л. Мюллер объяснил впервые отмеченное А. Винтер-Клейн [297] особое значение для стеклообразования элементов VI группы периодической системы с четырьмя *p*-электронами в валентной оболочке. «Эта группа является единственной в своем роде, атомы элементов которой увязываются ковалентными связями лишь с двумя соседними атомами, входя таким образом в сетку в виде звеньев, образующих сплетения (например, путем проникновения звеньев одного полиэдра через внутренний просвет другого полиэдра…)» [131, с 64].

Говоря о вкладе Р.Л. Мюллера в развитие теоретических представлений о стекле, следует особо выделить отмеченную им еще в 1940 г. роль амплитуды колебаний атомных ядер для понимания природы стеклообразного состояния [121]. При повышении температуры начинают играть существенную роль возбужденные состояния структурных единиц, соответствующие валентным колебаниям мостиковых связей [122; 123].

Следует подчеркнуть, что концепция Р.Л. Мюллера на протяжении нескольких десятилетий существенно стимулировала развитие теоретических представлений о природе стеклообразного состояния [135]. Его идеи широко использовались В.В. Тарасовым [204; 211], В.П. Прянишниковым [165], В.Н. Филиповичем [212; 213], З.У. Борисовой [17; 18], Е.В. Школьниковым [221;222] и многими другими исследователями. Это позволило, в частности, развить концепцию «идеального стекла», представляющего собой ковалентно увязанный полимер, состоящий «из статистически равномерно распределенных полиэдров с полностью насыщенными валентными связями, при обязательном наличии связей, легко меняющих свое положение в пространстве, что предопределяет отсутствие дальнего порядка» [96, с. 10].

До сих пор не потеряло своего значения введенное Р.Л. Мюллером представление о мере «возможного пространственного смещения атомов или ионов

без полного разрыва связей» [131, с. 63]. Он связывал эту меру только с силовыми постоянными. Однако в теории стеклообразного состояния важно учитывать увеличение данной меры за счет возможного одновременного движения атомных ядер в близи нескольких минимумов адиабатического электронного терма.

В рамках концепции многоминимумного потенциала находит свое квантовомеханическое обоснование идея Р.Л. Мюллера о реализации «структурных преобразований без предварительного полного разрыва связей» [131, с. 66]. Идея о важной роли механизма переключения мостиковых связей в процессе вязкого течения стекла позволила объяснить меньшие по сравнению с энергией химической связи значения энергий активации вязкого течения. В дальнейшем это направление было развито С.В. Немиловым, который установил ряд важных количественных закономерностей, характеризующих вязкое течение стекол [137].

Гипотезу о химически микронеоднородном строении стекла подтверждают и исследования активированных стекол, показавшие существование сегрегации активатора в ионогенные области, что означает нарушение законов случайного распределения примесей в неоднородном по структуре и составу расплаве и соответственно в стеклообразном веществе [49].

Еще раз подчеркнем, что как отмечалось в разделе 1.1.3.3. выводы Р.Л. Мюллера о химически микронеоднородном строении стекла были доказаны для практически всех классов стекол его учеником [164] и последователями [80; 189]. Более того, работами, проводимыми в Санкт-Петербургском горном университете под руководством проф. В.Е. Когана (см. например [247; 81]), однозначно показано, что химически микронеоднородное строение стеклообразных нефтесорбентов неорганической и органической природы является ответственным за характер кинетических кривых поглощения ими нефти и нефтепродуктов.

Большую роль в развитии методов расчета свойств стекол по их составу сыграло разработанное Р.Л. Мюллером учение о структурных единицах [117; 129; 130]. Вопрос о выборе для данного стекла тех или иных структурных единиц решается в зависимости от возможности осуществления того или иного конкретного

разбиения на фрагменты с соответствующим структурно-химическим составом. Такого рода разбиениям отвечают области, охватывающие «атомные группировки, которые полностью включают химические связи между атомами» [129].

Рассмотрим способ записи различных структурных фрагментов, при помощи которых в настоящее время описываются возможные структурные мотивы стекол (стеклообразующих расплавов) различных систем. Для кристаллов параметры элементарной ячейки определяются достаточно точно. Поэтому для точного описания какого-либо кристалла, достаточно описать его элементарную ячейку и предложить закон ее трансляции.

В отличие от кристаллов описание структуры стекла при помощи различных структурных фрагментов (структурных единиц – с.е. или структурно-химических единиц – с.х.е.) – это только модельные представления, которые отражают возможную тенденцию стремления стеклообразующего расплава к упорядоченной в той или иной мере структуре. Прямые методы точного определения с.х.е. в составе стекла отсутствуют, т.е. с.х.е. являются совокупным выражением экспериментальных результатов, полученных различными методами.

Пусть посредством химической формулы требуется описать кремнекислородный тетраэдр в составе кварцевого стекла. Классическая запись в этом случае SiO_2. Однако она изображает молекулу кремнезема, но не отражает особенности структуры стекла, так как она говорит только о связи между одним атомом кремния и двумя атомами кислорода. В структуре же кварцевого стекла атом кремния соединен с четырьмя атомами кислорода, каждый из которых является мостиковым и, в свою очередь, связан с двумя атомами кремния. Таким образом, каждому атому кремния кислород принадлежит лишь наполовину. С учетом сказанного полимерную сетку кварцевого стекла целесообразнее изображать в виде $SiO_{4/2}$. Видно, что в этой записи степень окисления кремния не изменяется, и при этом подчеркивается, что этот фрагмент является элементом полимерной сетки.

Введение в силикатное (кварцевое) стекло первых порций оксида-модификатора приводит к разрыву полимерной сетки стекла и образованию но-

вых с.х.е., содержащих три мостиковых атома кислорода, которые остаются частью полимерной сетки, и один немостиковый кислород, который связан с ионом-модификатором (например Na^+) преимущественно ионной связью Сказанное отражает с.х.е. $Na^+O^-SiO_{3/2}$. Увеличение содержания оксида-модификатора (например Na_2O) приводит к образованию фрагментов, содержащих два немостиковых атома кислорода. В этом случае с.х.е. имеет вид $(Na^+O^-)_2SiO_2$ ($Na_2^+O_2^-SiO_{2/2}$).

Подобные с.х.е., за счет диполь-дипольных взаимодействий, способны образовывать более сложные образования (рисунок 1.3).

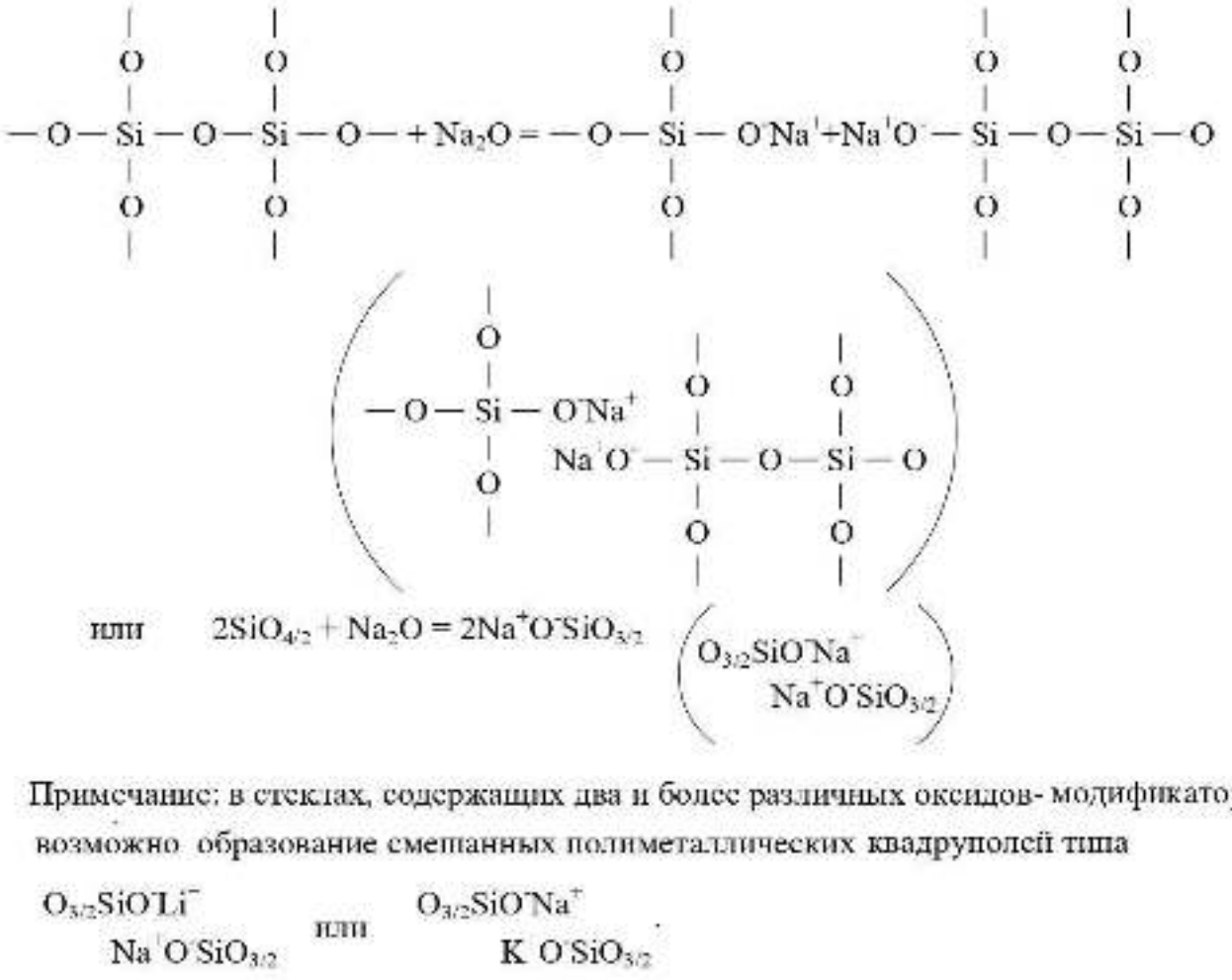


Рисунок 1.3 – Схема изменения структуры силикатного стекла при введении в его состав оксида щелочного металла

Учение о с.е. Р.Л. Мюллера применительно к боратным стеклам выглядит следующим образом. Все фрагменты структуры в стеклообразном оксиде бора

(B_2O_3) одинаковы – $BO_{3/2}$, а сам бор по кислороду имеет координацию три. При введении в стеклообразный оксид бора оксида щелочного металла бор меняет координацию по кислороду с трех на четыре, что обусловлено донорно-акцепторным взаимодействием неподеленной электронной пары кислорода оксида щелочного металла и свободной sp^3-гибридной орбитали бора. В результате этого образуется борокислородный тетраэдр с общим единичным отрицательным зарядом, а ион щелочного металла с одинаковой вероятностью расположен вблизи одной из граней этого тетраэдра и компенсирует его отрицательный заряд. Отмеченное отражает с.х.е. $Na^+\left[BO_{4/2}\right]^-$.

1.2.2. Фосфатные стекла и перспективы их применения

Строение фосфатных стекол, как показано в ряде работ [190], в принципе аналогично строению кристаллических фосфатов, хотя и отличается меньшей степенью упорядочения. Для анализа существующих фосфоркислородных группировок в стеклах рассмотрим строение кристаллических фосфатов при взаимодействии оксидов одно- и двухвалентных металлов с P_2O_5. Как видно из диаграммы (рисунок 1.4), возрастание концентрации P_2O_5 приводит к переходу ортофосфатной структуры с изолированными тетраэдрами $\left[PO_4\right]^{3-}$ к дифосфатной структуре со сдвоенными тетраэдрами в виде группировок $\left[P_2O_7\right]^{4-}$. Дальнейшее увеличение концентрации P_2O_5 ведет к образованию короткоцепочечных полифосфатов с формулой анионного мотива $\left[P_nO_{3n+1}\right]^{(n+2)-}$, а затем появляются кольцевые фосфаты с формулой аниона $\left[P_nO_{3n}\right]^{n-}$ и метафосфаты с бесконечными цепочками $\left[PO_3\right]^-_\infty$. При еще более высоком содержании P_2O_5 происходит образование ленточных и слоистых ультрафосфатных структурных групп с анионами

$[P_4O_{11}]^{2-}$, $[P_5O_{14}]^{3-}$, $[P_6O_{17}]^{4-}$ и появляется каркасная структура чистого P_2O_5 [111; 215].

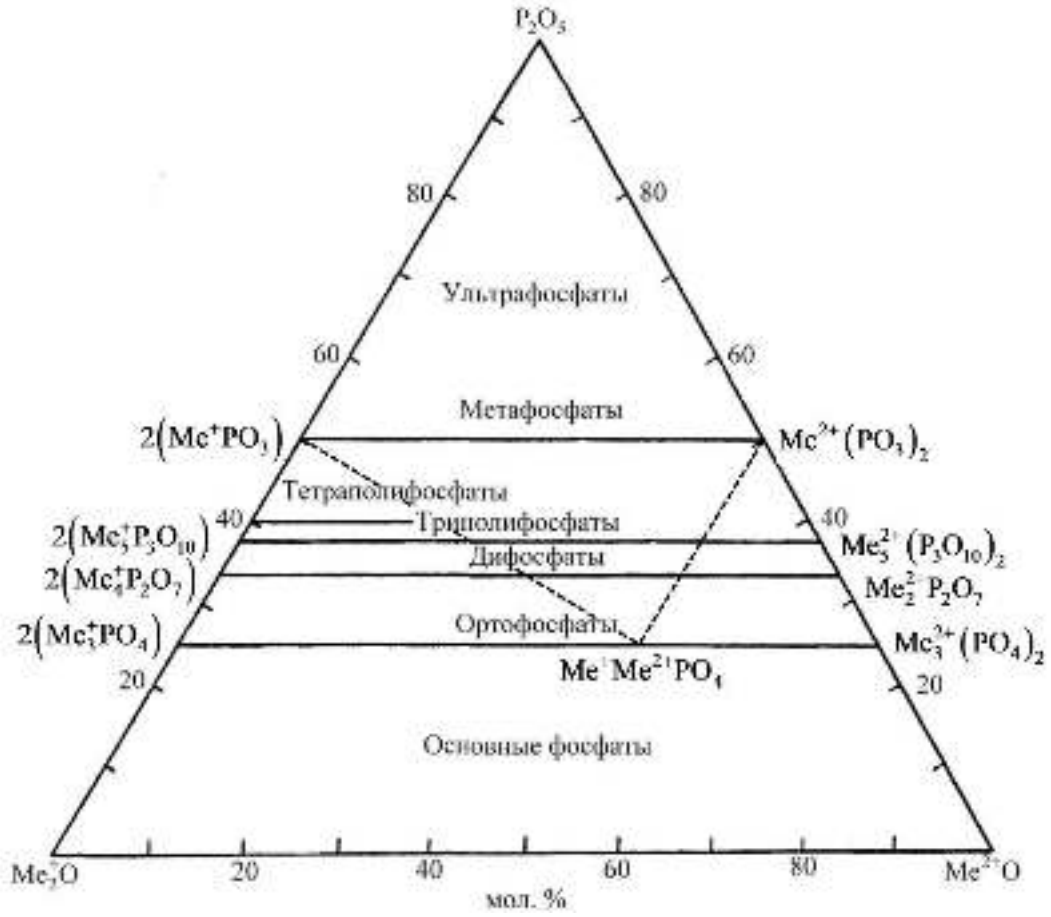


Рисунок 1.4 – Схема тройной диаграммы системы $Me_2^+O - Me^{2+}O - P_2O_5$, с указанием основных типов соединений (по данным работы [111])

В зависимости от того, каким образом соединены друг с другом тетраэдры $[PO_4]^{3-}$, в работах [249; 25; 249] было предложено разделить фосфаты на линейные (цепные) – $[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-}$, циклические (кольцевые) – $[P_nO_{3n}]^{n-}$ и разветвленные (ультрафосфаты) – $[P_nO_{3n-1}]^{(n-2)-}$ (n — число атомов фосфора).

В работах [234; 249] было показано, что фосфаты, содержащие свыше 50 мол. % оксидов металлов, построены из изолированных фосфоркислородных

групп и расположенных между ними катионов, связывающих эти группы. При концентрации оксидов металлов 50 мол. % образуются метафосфаты с формулами $Me(PO_3)_2$ или $MePO_3$. Каждый тетраэдр $[PO_4]^{3-}$ связан с другими тетраэдрами через мостиковые атомы кислорода. При этом образуются кольца или бесконечные цепочки из тетраэдров. Поперечные связи в метафосфате отсутствуют. В области ультрафосфатов часть тетраэдров связана уже с тремя другими тетраэдрами. В чистом P_2O_5 каждый тетраэдр $[PO_4]^{3-}$ связан с тремя другими, образуя каркас, в котором связанность фосфорнокислородного мотива равна трем [234; 249]. Таким образом, связанности анионной части фосфатных стекол меньше, чем у силикатных. Этим и объясняются более низкие механические свойства фосфатных стекол[211].

В [299; 281] было отмечено значительное сходство между соединениями $Al(PO_3)_3$ и метасиликатами. Общим для кристаллических и стеклообразных структур является наличие основных фрагментов их структуры в виде тетраэдра. Фосфорнокислородные тетраэдры взаимодействуют друг с другом через 3 мостиковых кислорода, образуя непрерывную сетку. Однако в работе [229] было показано, что говорить о «двойной связи» P = O можно только условно, так как кристаллохимические данные свидетельствуют о равноценности всех связей P − O в фосфорнокислородном тетраэдре: ион P^{5+} образует четыре σ-связи с кислородом, а пятая π-связь равномерно распределена по σ-связям P − O. В результате этого, как уже отмечалось, внутри фосфорнокислородного тетраэдра образуются связи болеет прочные по сравнению со связями между самими тетраэдрами. Таким образом, в отличие от кремнийкислородного, в фосфорнокислородном тетраэдре делокализация избыточной электронной плотности по всем четырем P − O связям приводит к ослаблению взаимодействия между самими тетраэдрами. Эта особенность строения P_2O_5 объясняет более низкую химическую устойчивость фосфатных стекол по отношению к воде и их легкоплавкость по сравнению с аналогичными по составу силикатными стеклами.

Следует отметить, что и приведенная в работе [170] (на которую ссылаются авторы наиболее поздних работ [191; 100; 223] при анализе структуры фосфатных стекол) модель строения фосфатов не лишена недостатков. Так, автор отмечает: «Круикшенк… считает, что в образовании π-связи принимает участие незанятая *d*-орбиталь фосфора. Однако слишком большой радиус *d*-орбиталей не способствует ее гибридизации с *s*- и *p*-орбиталями кислородных атомов. Современный уровень квантово-механических расчетов не позволяет с уверенностью судить о реальном распределении электронной плотности в ионе $[PO_4]^{3-}$ в конденсированных фосфатах» [170, с.799].

На рисунке 1.5 качественно представлено распределение кратностей связей в конденсированных фосфатах, согласующееся с данными ИК- и КР-спектроскопии, а также с длинами связей P – O, полученными из рентгеноструктурных данных в предположении, что фосфор образует 4σ- и одну π-связи.

«В ортофосфате, например, все четыре связи выравнены, и кратность одной связи P – O равна 5/4 = 1,25, т.е. π-связь равномерно распределена по всем четырем σ-связям. В конденсированных же фосфатах, если принять кратность связи в мостиковой группировке равной 1, кратность связи в концевых группах повышается до 1,33 (расстояние P – O = 1,51 Å), в срединных – до 1,5 (1,49 –1,48 Å), в точках разветвления – до 2 (1,46 Å)» [170, с. 799]. Здесь особо хочется подчеркнуть указываемую кратность связи P – O, равную двум в точках разветвления. Ведь это ничто иное, как двойная связь P = O.

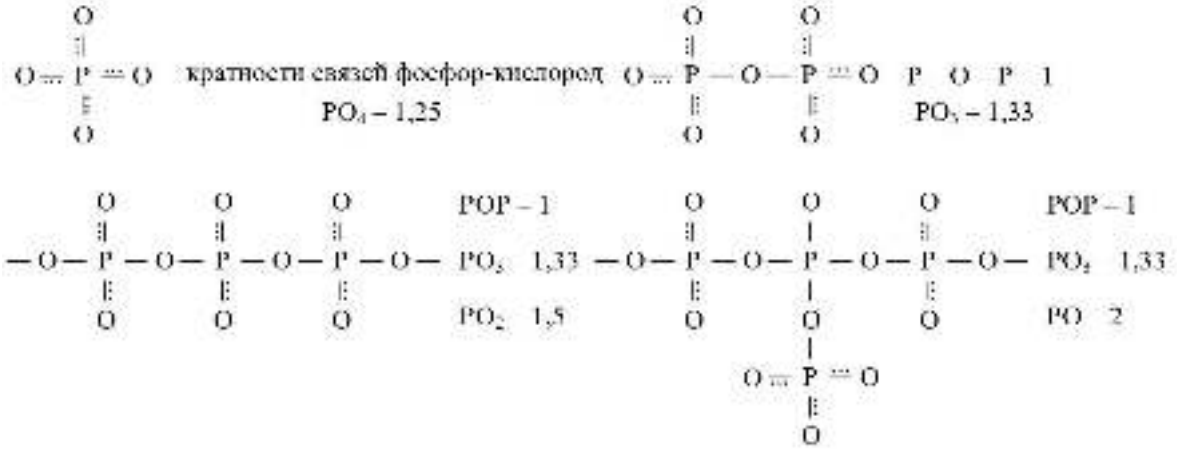


Рисунок 1.5 – Распределение кратностей связей в конденсированных фосфатах (по работе [178])

На основании равномерного распределения кратности связей в фосфоркислородных тетраэдрах, в ортофосфатах следует ожидать равновеликих расстояний P – O, однако в ряде случаев имеются отклонения, вызванные влиянием катионов на длину связей фосфор – кислород. «По-видимому, недостаточно рассматривать только сумму валентных усилий, прилагаемых кислородом, следует каким-то образом учитывать и длины связей M…O, поскольку корреляция в расстояниях P − O и M…O явно существует» [170, с. 800].

Что касается с.х.е. для фосфатных стекол понятно, что в случае использования записей, например типа $OPO_{3/2}$, $Me^{+}O^{-}POO_{2/2}$, $Me_2^{+}O_2^{-}POO_{1/2}$ (как например, в работах [164; 300]) авторы придерживаются взглядов Ван-Везера. В случае же записей, например типа $PO_{4/2}$, $Me_2^{+}O_2^{-}PO_{2/2}$, $Me^{+}O^{-}PO_{3/2}$ (как например, в работах [191; 100; 223]) вне контекста этих работ можно лишь сказать, что с.х.е. записаны неверно, так как не соблюден принцип их электронейтральности. Поэтому при принятии модели с четырьмя σ- и одной π-связями после каждой с.х.е. следует отмечать, что кратность P − O связей больше единицы.

Несмотря на наличие работ, направленных на использование фосфорсодержащих стекол в различных областях (см. например [164; 100; 300; 227]), основ-

ными областями использования фосфатных стекол до начала проведения настоящего исследования являлись оптические и цветные стекла (лазерные стекла) [49, 111, 140, 101].

Именно разработки лазерных фосфатных стекол легли в основу новых перспективных областей их применения, рассматриваемых в настоящей диссертации, а именно: стеклообразные фосфорсодержащие удобрения и биосорбенты на основе фосфатных пеностекол.

Говоря об истории возникновения стеклообразных удобрений, следует обратиться к архивам радио Свобода. В статье ведущего Петербургского часа программы «Liberty Live» Т. Валовича, указано: «Ряд советских ученых занимался созданием лазерных материалов, в том числе стекол, активированных неодимом, для мощных лазеров. И в процессе исследования климатического поведения такого рода объектов оказалось, что они активно подвергаются атаке микроорганизмов. В результате приходилось проводить специальные исследования климатические и биохимическме, помимо того, решалась задача повышения устойчивости стекол к микроорганизмам. При этом обнаружили такие типы стекол, которые чрезвычайно эффективно поддерживают жизнь микроорганизмов». Вот с этого все собственно и началось работы по исследованию химически неустойчивыхфосфатных стекл.

Во введении мы уже отмечали, что одним из основных недостатков промышленных поликристаллических удобрений являются вымывание и выветривание (им не подвержены стеклообразные удобрения), что в случае фосфатных удобрений приводит, в частности, к загрязнению водоемов фосфатами, т.е. к ухудшению экологической обстановки [26; 195].

Отметим еще одно преимущество фосфатных стекол – их способность эффективно поддерживать жизнь микроорганизмов, что обеспечивает, в частности, жизнедеятельность азотфиксирующих бактерий, а следовательно, и наличие азота в почве при его отсутствии в составе удобрения. Данная особенность фосфатных стекол открывает перспективы нанесения на их вспененные образцы штаммов –

деструкторов углеводородов, т.е. создание биосорбентов для очистки акваторий и почв от загрязнений углеводородами.

Говоря о пеностеклах, следует подчеркнуть, что длительное время их основной сферой использования было создание теплоизоляции [26; 195] и звукоизоляции. В качестве теплоизолятора пеностекло может использоваться в промышленном, строительном и жилищно-коммунальном комплексах, а также в сельском хозяйстве и индивидуальном строительстве (где помимо теплоизолирующих свойств немаловажную роль играет и его экологическая чистота).

В настоящее время сферы использования пеностекла значительно расширились. Достаточно отметить работы [287; 173], в которых рассматривают теплоизоляционно-декоративные пеностекла, в том числе с декоративным покрытием, полученным плазменным и плазмохимическим методами [243; 176], работы по создания стеклокристаллических пеноматериалов [21], работы [256; 258; 246], посвященные использованию пеностекол в качестве нефтесорбентов. Еще одним исследованием (помимо работ [256; 258; 246]), в котором использована плавучесть пеностекол, является работа [182], посвященная использованию пеностекол в качестве блоков плавучести, которыми обшивается прочный корпус подводного аппарата для обеспечения его нейтральной плавучести при высоких температурах и сжатии в 65 МПа [194].

Все большее внимание стало уделяться составам пенообразователей [182; 289; 301], в том числе для получения фосфатных пеностекол [247; 138; 181; 256; 258; 246]. При этом следует выделить работу [216] по разработке пеностекол сельскохозяйственного назначения. Появляются работы по применению компьютерных технологий для моделирования процесса формования пористой структуры пеностекол [231].

Однако вернемся к биосорбентам. Само понятие «биосорбенты» было введено в употребление еще в конце 80-х годов XX века и с тех пор стало общепринятым термином. Под биосорбентами подразумевают сорбенты, иммобилизированные культурами микроорганизмов, обеспечивающих биологическое разложе-

ние нефти и нефтепродуктов. До начала XX века не наблюдалось глобальной деградации окружающей среды под действием таких загрязнителей как нефтяные углеводороды. Выведение из системы этих поллютантов строилось на их сорбции естественными сорбционными материалами и переведением их из водной фазы в осадок, где под влиянием многочисленных видов бактерий, находящихся в этой экосистеме, протекала их дальнейшая эволюция. Именно эти особенности природных процессов и легли в основу биосорбционных технологий очистки акваторий от загрязнений нефтью и нефтепродуктами.

Технологические приемы очистки в рассматриваемом случае могут быть самыми разнообразными, но обязательно должны базироваться на ряде предпосылок, главными из которых являются:

«а) биопрепараты представляют собой ассоциацию природных углеводородокисляющих микроорганизмов и активизирующих процесс добавок и предназначены для биодеградации нефти и нефтепродуктов при загрязнении водоемов, поверхностей акваторий, а также любых внутренних поверхностей резервуаров;

б) препараты способные действовать в более широком диапазоне кислотности среды (pH 3…8,5) и температур от 5 до 40 °С;

в) биопрепараты адаптированые к среде с повышенной соленостью до 150 мг/л, и которые могут очищать воду, содержащую более 5 % нефти;

г) после применения препаратов остается легко разлагающийся бактериальный белок и экологически чистые нейтральные продукты разложения углеводородов нефти;

д) все виды микроорганизмов, входящие в состав препаратов, не токсичны, а сами препараты в процессе применения » не вызывают раздражения и не проникают через кожу» [104, с. 192].

Сформулированные выше предпосылки сразу же выявляют один из основных недостатков биосорбентов – ограничение их работы положительными температурами, что совершенно неприемлемо для России с ее климатическими условиями. Говоря об этом недостатке, следует отметить разработку в Институте Озеро-

ведения РАН биосорбентов, состоящих из сорбционного материала, полученного на основе природных алюмосиликатов (перлит, вермикулит, цеолит), иммобилизированных природными бактериями, способными разрушать нефтепродукты, собранные препаратом, в широком диапазоне температур, вплоть до –1° – +2°С. Эти препараты получили высокую оценку экспертов в ходе испытаний в Государственном Технологическом Центре Финляндии, как превосходящие ряд зарубежных аналогов по эффективности и по экологической безопасности, особенно в условиях низких температур (– 1°С – +10°С) и в условиях применения в битом льду [184]. Однако понятно, что данный результат не позволяет рекомендовать биосорбенты для применения в условиях Северного морского пути. Действительно, по данным, приводящимся в [6], в Карском море, являющемся важнейшим звеном необходимого для страны Северного морского пути, температура воды у берега зимой редко превышает отметку –1,8 °С.

В работе [184] отмечается, что для выведения из экосистемы 8 – 12 т нефти требуется около 1 т биосорбентов летом и до 2 тонн – зимой, за время от нескольких дней до нескольких недель летом и нескольких месяцев – зимой. Отмеченное указывает на еще один существенный недостаток биосорбентов – длительные сроки ликвидации нефтеразливов. К недостаткам биосорбентов следует отнести и небольшие сроки их гарантированного хранения – от 2 до 5 лет.

Способность фосфатных стекол поддерживать жизнь микроорганизмов нашла применение и при использовании нефтесорбентов на основе фосфатных стекол. Как отмечается в работах [138; 181; 258; 246], при их использовании исчезает проблема регенерации сорбента, и он пригоден для многократного использования. После процесса сорбции сорбент с нефтью может высыпаться на землю, и на него наносятся ассоциации штаммов – деструкторов углеводородов. После этого сорбент можно применять снова или использовать в качестве стеклообразного удобрения. Что же касается использования биосорбентов для ликвидации загрязнений почвы углеводородами различной природы, то до наших исследований работы в данном направлении никем не проводились.

1.3 Выводы по первой главе

Используемые в настоящее время удобрения в подавляющем большинстве являются поликристаллическими. Их вымывание и выветривание приводят не только к тому, что внесение удобрений не всегда приводит к подкормке растений (велики потери также при транспортировке и ежегодном внесении поликристаллических минеральных удобрений), но и к ухудшению экологического состояния окружающих сельскохозяйственные угодья водоемов. Микроэлементы требуемые для полноценного развития растений, вносятся в почву в качестве токсичных солей кристаллических соединений, что создает трудности как на этапе их внесения в почву так и при утилизации в случае непредвиденно избыточного внесения их в почву. Разработка не токсичных удобрений пролонгированного действия является важнейшей задачей для современных производителей удобрений.

Определяющей в воззрениях сегодняшнего дня на структуру стеклообразного состояния, является теория химически микронеоднородного строения стекла Р.Л. Мюллера, которая используется в настоящее время в подавляющем большинстве работ, посвященных стеклообразному состоянию.

Строение фосфатных стекол, несмотря на большое количество исследований, проводившихся прямыми и косвенными методами, по сегодняшний день не имеет однозначной трактовки. Области использования фосфатных стекол весьма широки, но в то же время в литературе отсутствуют исследования по их использованию в качестве удобрений, мелиорантов и вспененных стекол для нефтяных биосорбентов.

ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Синтез стекол и получение пеностекол в лабораторных и в крупнолабораторных условиях

В лабораторных условиях стекла синтезировали при 1200 – 1300 °С из 150 г шихты в кварцевых тиглях в течение одного часа при 10 мин перемешивании. В качестве исходных реагентов были взяты KPO_3, $Ca(PO_3)_2$, $Mg(PO_3)_2$ и мелкодисперсный порошок заранее синтезированного стекла состава $K_2O \cdot 3SiO_2$. Расплавы отливались в графитовую форму и отжигались при температурах от 350 до 550 °С.

Для гранулирования стекол было спроектировано и изготовлено лабораторное устройство, состоящее из двух частей. Одна из частей – плавильный блок (рисунок 2.1 а), объединяющий две печи с раздельным контролем температуры, а вторая – приемный модуль (рисунок 2 б, в), в котором горячие размягченные гранулы охлаждаются до отверждения и собираются.

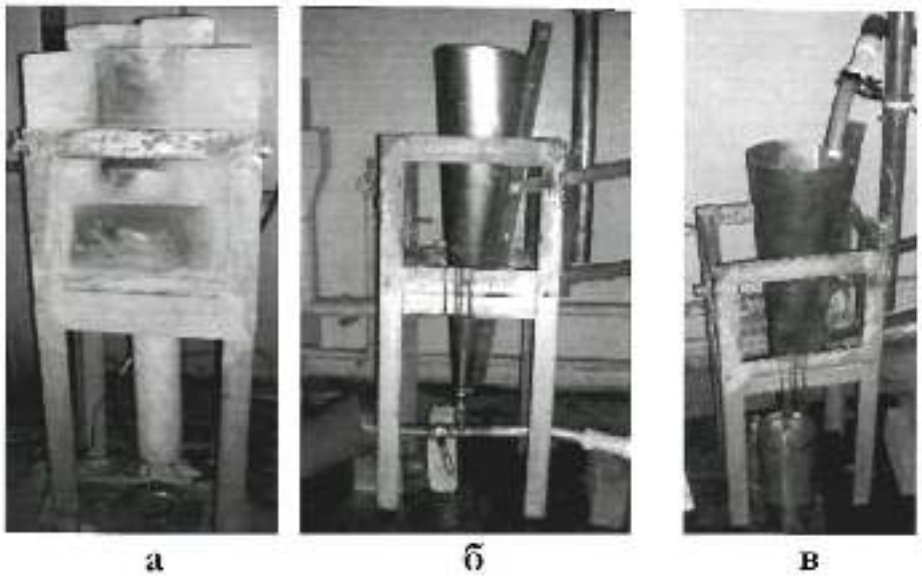


Рисунок 2.1 – Компоненты лабораторного устройства для гранулирования стекла:
а – плавильный блок;
б, в – вид приемного модуля с различных точек

Плавильный блок установлен на специальной платформе высотой 3 м, а приемный модуль расположен на уровне пола под платформой. В плавильном блоке установлен специальный тигель с донным патрубком (рисунок 2.2) таким образом, что температуры стекла в донном патрубке и в чаше тигля регулируются по отдельности. Независимый контроль температуры оказывается возможным, потому что чаша тигля и донный патрубок расположены в различных жаровых пространствах плавильного блока с независимым контролем температуры. Чаша тигля заполнялась боем стекла, предназначенного для гранулирования, и нагревалась до температур выше температуры ликвидуса.

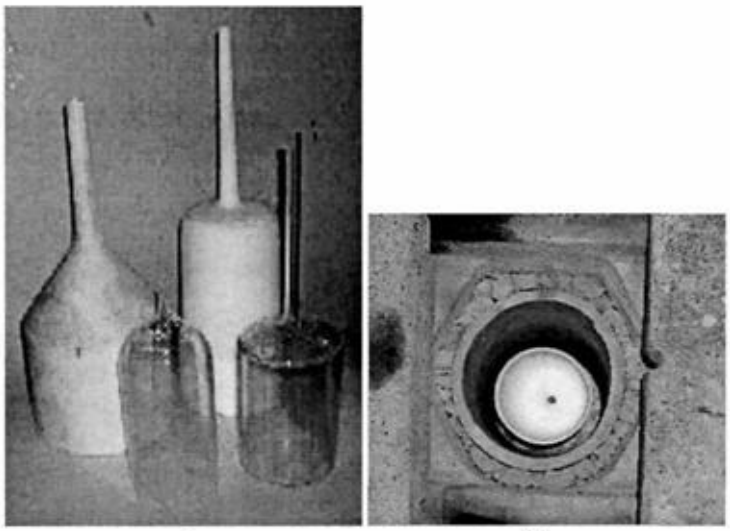


Рисунок 2.2 – Тигли с донным патрубком,
разработанные для гранулирования стекла (а), и
тигель с донным патрубком в плавильном блоке (б)

Гранулы стекла облразуются в результате поверхностного натяжения расплава стекла, и размеры гранулы определяются диаметром патрубка (сопла) и температурой (или вязкостью) расплава стекла, заполняющего павтрубок. Гранулы стекла, образовавшиеся в сопле, падали в охлаждающий конус приемного модуля (рисунок 2.1 б, в), где воздушный поток от компрессора охлаждал и передвигал отвердевшие гранулы к накоптельному бункеру.

В крупнолабораторных условиях синтез стекол проводился в Смальтоварочной лаборатории РАХ (в настоящее время Экспериментальная лаборатория художественных стекломатериалов). Крупнолабораторные синтезы показали невозможность использования традиционных для стеклоделия способов подготовки шихты. Хорошие результаты при варки в горшковых печах (пятидесятилитровые шамотные горшки) с газовым обогревом были достигнуты при использовании жидкой шихты, полученной из ортофосфорной кислоты производства ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» по ГОСТ 10678-76 [33]. Также в качестве основных сырьевых материалов использовали фосфоритную муку производства ОАО «Фосфорит» (г. Кингисепп) с содержанием P_2O_5 не менее 20 – 23 мас. % по ТУ 2183-039-00203915-99; магнезитовый порошок производства ОАО «КОМБИНАТ МАГНЕЗИТ» (г. Сатка) по ГОСТ 1216–87 [34]; калий углекислый технический (поташ) с содержанием K_2CO_3 не менее 98 мас. % по ГОСТ 10690–73 [35].

Загрузка шихты производилась при температуре 1100 – 1150 °С порциями. Каждая новая порция загружалась на проваренную и уже находящуюся в горшке шихту. Варка производилась при температурном режиме (1100 – 1200 °С). Выработка стекла осуществлялась на металлические пластины. Охлаждение стекла происходило на воздухе. Средняя производительность по готовой стекломассе составляла 4 – 5 т в месяц.

Для вспенивания стекол было спроектировано и изготовлено лабораторное устройство, включающее горизонтально расположенную трубчатую печь, температура, вдоль оси которой могла изменяться в диапазоне 150 – 700 – 150 °С. Трубчатая печь была закреплена на металлической станине на высоте около 70 см. Печь крепилась к станине двумя петлями, позволяющими изменять угол наклона относительно горизонтальной поверхности (рисунок 2.3).

Рисунок 2.3 – Установка для вспенивания стекол

Печь имеет три зоны:

- зона сушки – 0 – 20 см;
- горячая зона (вспенивание) – 20 – 30 см;
- зона отжига – 30 – 50 см.

Вспенивание гранул внутри печи осуществлялось в «кипящем слое» с наклоном печи, обеспечивающим непрерывное движение гранул с нужной скоростью. Для поддержания гранул во взвешенном состоянии в рабочую зону печи вводилась труба прямоугольного сечения, через которую производился наддув воздуха от компрессора с ресивером.

Технологические регламенты вспенивания отработаны на лабораторном стенде, включающем:

- шаровую мельницу для измельчения стеклопорошка;
- классификатор по фракциям порошка стекла;
- смеситель для смешивания порошка стекла со вспенивающими добавками;
- пресс-форму для таблетирования;
- градиентную трубчатую печь.

В процессе выполнения исследований температура вспенивания в печи менялась в пределах 520 – 620 °С с интервалом 20 °С. Так были найдены оптимальные температуры для получения вспененных гранул (рисунок 2.4).

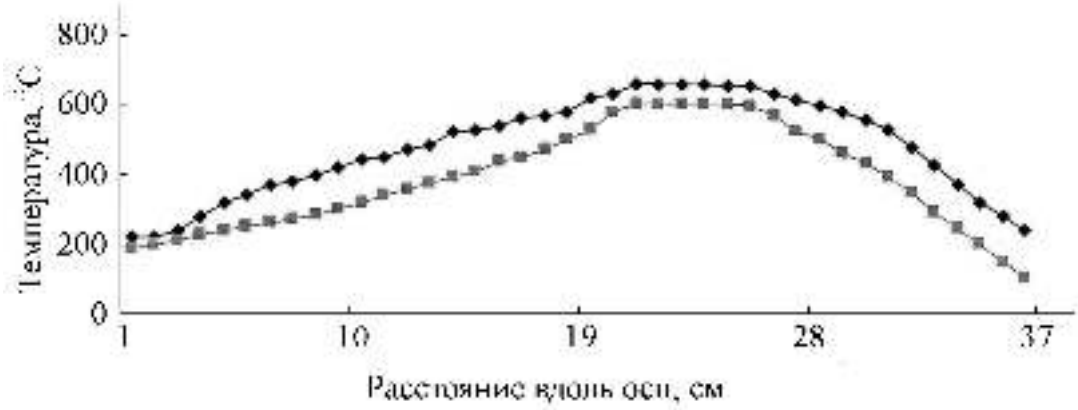


Рисунок 2.4 – Распределение температуры в печи
для вспенивания

Скорость продвижения гранул в печи составляла 600 – 900 мм/час, что соответствовало 80 – 100 °С/час.

При получении в лабораторных условиях образцов пеностеклянных материалов на основе фосфатных стекол, полученных в промышленных условиях (удобрение AVA), исходной являлась смесь, содержащая (в мас. %) 66,7 % порошка AVA фракции ≤ 1,25 мкм и 33,3 % суперфоски, показавшая лучшие результаты по вспениванию в муфельной печи.

Применение именно суперфоски в качестве компонента смеси имеет вполне логичное объяснение. Суперфоска – исходная шихта (при синтезах из шихты, приготовленной на ОАО «Фосфорит») для получения стекла AVA и благодаря идентичности составов может легко связываться с ним. Однако, в отличие от готового стеклообразного удобрения AVA, суперфоска имеет в своем составе неразложившиеся карбонаты, которые и являются газообразующими компонентами для получения пеностеклянных гранул.

Для приготовления исходной смеси 1 кг суперфоски помещался в фарфоровый барабан емкостью 5 л, заполненный на 2/3 объема мелющими телами (металлические шарики диаметром 2 – 4 мм и фарфоровые цилиндры). Барабан помещался на вращающиеся валки. Скорость вращения барабана порядка 1 об/с, время помола 1 ч. После этого в барабан досыпалось 2 кг порошка AVA и смесь дома-

лывалась в течение 4 ч. В ряде случаев в смесь дополнительно вводили селитру (калийную и натриевую).

Полученная таким образом смесь увлажнялась, и из нее прессовались таблетки или она тщательно перемешивалась до однородной массы и выкладывалась на лист пластика. Масса равномерно распределялась слоем ~ 5 мм и подсушивалась при температуре 40 °С 1 час. Затем металлической пластиной масса разрезалась на квадраты ~ 7×7 мм и оставлялась на пластике до полного высыхания на 24 часа. После сушки масса для вспенивания представляла собой цельную плитку с нарезкой, хорошо отстающую от поверхности пластика. Получившаяся плитка разламывалась по нарезке на «квадраты-таблетки». Полученные таблетки выкладывались на «лоток-линейку» с шагом ~ 1см (~ 600 шт.).

Вспенивание производилось в градиентной печи. Градиентная печь разогревалась до 650 °С (на входе – 200 °С, на выходе – 200 °С) и выдерживалась 1 час для стабилизации температурного режима. Градуировочная кривая приведена на рисунке 2.5.

«Лоток-линейка» устанавливалась одним концом в печь и со скоростью 10 см/мин продвигалась в рабочем пространстве. Из-за значительной массы «лотка-линейки» темппература в печи постепенно снижалась. Допустимое снижение температуры печи без изменения геометрии вспениваемых образцов – 70 °С (т.е. до 580°С). Дальнейшее снижение температуры приводило к уменьшению размеров вспениваемых образцов и, соответственно, к увеличению их плотности. Для того, чтобы избежать это и сохранить стабильность геометрии и кажущуюся плотность образцов, необходимо снизить скорость прохождения «лотка-линейки» через печь до 5 см/мин, пока температура в печи не поднимется выше 580 °С.

Рисунок 2.5 – Градуировочная кривая:
1 – 23 см – зона сушки; 23 – 28 см – горячая зона;
28 – 42 см – зона отжига

После полного извлечения «лотка-линейки» из печи готовые гранулы ссыпались на сито для классификации и отделения от них корунда. Данная установка обеспечивала производительность ~ 2000 гранул в час.

Крупнолабораторные работы по получению вспененных образцов AVA были выполнены на ОАО «Теплоизол» в туннельной печи (рисунок 2.6) длиной 7000 мм с конвейерной лентой (рольганговый привод) с регулируемой скоростью движения (от 10 м/ч до 15 м/ч). Температура в центральной зоне печи – 579 °С. Температура в зоне вспенивания носителя – 583 °С.

Схема туннельной печи приведена на рисунке 2.7.

Способ производства гранул пеностекла включает в себя следующие стадии:

- подготовка исходной смеси для вспенивания;
- формование гранул;
- вспенивание гранул.

Исходные компоненты смеси (порошок AVA и вспениватель) взвешенные в необходимой пропорции, размалывались в шаровой мельнице до получения удельной поверхности 1000 – 4000 см^2/г. Удельная поверхность определялась по стандартной методике на приборте ПСХ-2.

Рисунок 2.6 – Общий вид туннельной печи
с рольганговым приводом

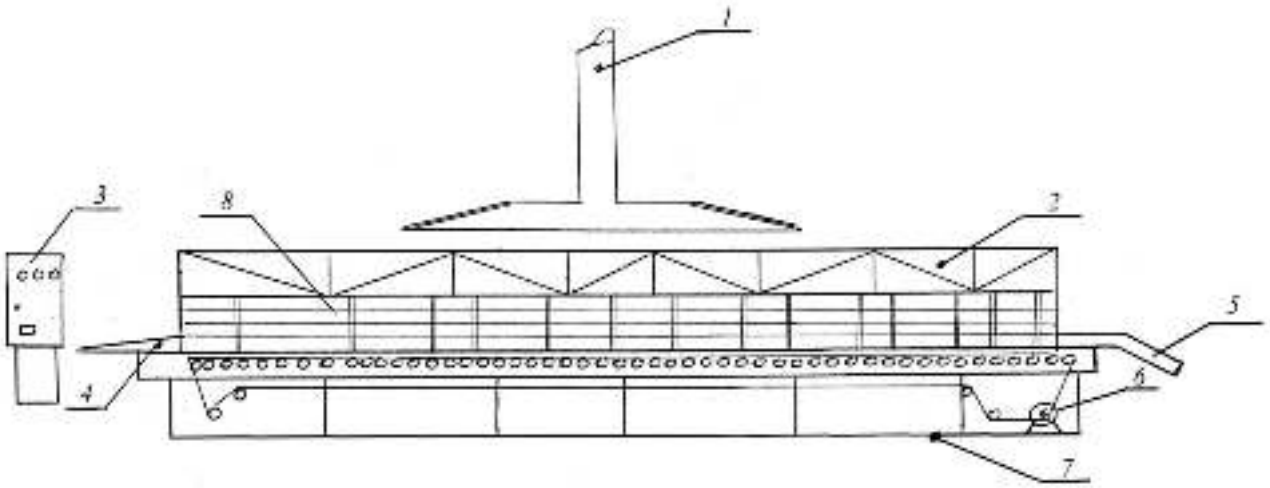


Рисунок 2.7 – Печь туннельная с рольганговым приводом:
1 – зонд; *2* – свод печи; *3* – щит управления; *4* – приемный лоток;
5 – выходной лоток; *6* – двигатель; *7* – каркас; *8* – футеровка

Формование гранул включало в себя два этапа:

- приготовление пресс-порошка;

- прессование гранул.

При приготовлении пресс-порошка 10 мас. % парафина, используемого в качестве связки, расплавлялись в эмалированной емкости или емкости из жаропрочного стекла на электрической плитке. К расплаваленному парафину долбавляли очищенный бензин («Калоша») из расчета соотношения парафин : бензин = 1 : 10. Затем при постоянном перемешивании вводили 90 мас. % исходной смеси для вспенивания. Массу снимали с плитки, подсушивали на воздухе до состояния «рассыпчатого творога», после чего протирали резиновым шпателем чеез сито 0,5 мм и оставляли на сутки до полного высыхания.

Прессование гранул осуществлялось на пресс-автомате ХЦ-45 ОАО «Северная Заря» с максимальной производительностью 30000 таблеток в час. Формировались таблетки диаметром 5 мм, высотой 3 мм и условной плотностью (нагрузка при которой таблетки разрушались) 200 г.

Таблетки выкладывались на поддон с подложкой (вспученный перлит, микротальк марки 12 МТГ-ШМ, каолин КБЕ-2, корундовый порошок) с помощью специального шаблона. Шаблон представлял собой пластину оргстекла толщиной 3 мм размером 48×60 см, перфорированную по площади 48×48 см отверстиями диаметром 5,5 мм с шагом 2 см (23×23 отверстия). Шаблон устанавливался на поддон, в него насыпалось 100 г таблеток. Таблетки с помощью мягкой щетки распределялись в отверстиях шаблона, оставшиеся таблетки щеткой перемещались в неперфорированную зону.

Одновременно в печи могут находиться 12 поддонов. Количество таблеток на одном поддоне 529 штук. При средней массе одной таблетки 0,15 г снимается порядка 80 г вспененных гранул. Ориентировочная производительность 80×12 = = 950 г/час.

Определение аналитического состава стекол, проводившееся для P_2O_5 по ГОСТ 20851.2-75 [36], для K_2O по ГОСТ 20851.3-93 [37], а для остальных ингре-

диентов стекла атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой показало, что расхождение составов стекол, синтезированных как в лабораторных, так и в промышленных условиях, по синтезу и анализу не превышало 1,0 – 1,5 %.

2.2 Методы исследования свойств и структуры синтезированных объектов

2.2.1 Экспериментальные исследованиякинетики растворения стекол

Эксперименты проводились по ряду методик:

- методика *K* (кинетика растворения стекла);
- методика *E* (”Express”);
- методика *L* (”*Long-term”*).

Для реализации методики *K* нами было разработано и изготовлено лабораторное устройство для исследования кинетики растворимости стекол. Растворимость стекол изучалась при трех температурах: 35, 50 и 65 °С. Колебание температуры не превышало ±1 °С. В качестве растворителя использовали водный раствор лимонной кислоты с pH, соответствующим pH почвенных растворов $(\mathrm{pH} < 7)$. Объем растворителя составлял 2 л, а число плоских образцов размером 20×30×1 мм^3 в одном эксперименте было 10, т.е. отношение суммарного объема образцов и объема растворителя составляло 3 : 1000.

В экспериментах, проводившихся при различных температурах, концентрация лимонной кислоты подбиралась таким образом, чтобы pH растворителя при любой использованной температуре был бы одним и тем же. Предварительно взвешенные образцы в держателе помещались в растворитель и выдерживались при интенсивном перемешивании в течение времени, достаточном для получения потерь массы, превышающих погрешность весов $(\pm 0{,}0005\ \mathrm{г})$. После чего образцы

извлекали из растворителя, высушивали воздухом и снова взвешивали. Эта процедура повторялась несколько раз до получения достоверных данных об изменении массы. Растворение стекла происходило при непрерывном измерении pH.

Для характеристики и оценки влияния состава стекла на pH растворителя и на растворимость стекла использовались две методики *E* и *L*. В соответствии с методикой *E* в мензурке из кварцевого стекла растворяли 2 г стеклянной пудры (размер частиц ~ 300 мкм) в 50 мл растворителя с перемешиванием и измеряли pH растворителя в процессе растворения стекла каждую минуту в течение первых 10 мин и затем каждые 10 мин в течение часа. Этот метод позволяет произвести быструю оценку изменения кислотности растворителя в процессе растворения стекла. Методика *E* хорошо моделирует условия на поверхности стеклянных гранул при их растворении во влажной почве, поскольку общая поверхность стеклянных частиц в пудре значительна (~ 160 $см^2$), а объем растворителя мал.

По методике *L* растворяли шлифованный и взвешенный образец стекла размером 25×15×8 $мм^3$ (около 5 – 8 г) в 30 мл растворителя без перемешивания в закрытом стеклянном стакане, помещенном в сушильный шкаф при температуре 35 °C на длительное время (до 200 час). Периодически стакан вместе с образцом и без образца взвешивали и измеряли pH растворителя при комнатной температуре. Образец стекла взвешивался после предварительного просушивания до момента, когда его масса переставала изменяться. Концентрация продуктов растворения *c*, г/л, перешедших в растворитель, вычислялась исходя из потерь массы образца с поправкой на уменьшение объема растворителя в результате испарения. В отличие от методики *E* методика *L* моделирует реальный процесс в почве, где циркуляция почвенных растворов в близи гранулы удобрения относительно медленна, а объем почвенных растворов, вовлеченный в процесс растворения гранулы, мал. Отметим, что исходный объем образца стекла (3 $см^3$) всего в десять раз меньше объема растворителя (30 $см^3$).

2.2.2 Капиллярный электрофорез

Метод КЭ состоит в разделении пробы исследуемого вещества (жидкости) в термостатированном тонком кварцевом капилляре за счет различной электрофоретической подвижности ионов в растворе в продольном электрическом поле. Система для проведения исследований методом КЭ обычно состоит из шести основных блоков (рисунок 2.8).

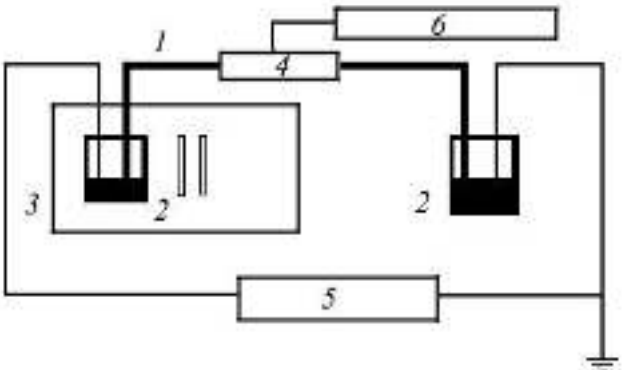


Рисунок 2.8 – Структурная схема системы КЭ:

1 – кварцевый капилляр; *2* – сосуды с буферным электролитом;

3 – система ввода проб; *4* – детектор; *5* – источник напряжения;

6 – компьютер для получения и обработки электрофореграмм

Методом КЭ было проведено разделение катионов $\left(K^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}\right)$ и анионов $\left(PO_3^{-}\right)$ [263; 84] на приборе «Капель» (ГК «ЛЮМЭКС», г. Санкт-Петербург) [48; 3].

Методика измерений катионов и анионов в воде на приборе «Капель» позволила получить воспроизводимость не хуже 0,5% для величины времени миграции и 2% для сигнала детектора. Обработка результатов, в том числе и вычисления концентраций, осуществлялись с помощью программного комплекса «Мультихром».

2.2.3 Плотность стекол, кажущаяся плотность и пористость пеностекол

Плотность стекол ρ, г/см^3 определалась методом гидростатиченского взвешивания в толуоле. Расчет плотности по результатам взвешивания образцов стекла на воздухе и в жидкости производился по формуле (2.1)

$$\rho = \frac{m_1\left(\rho_{ж} - \rho_{возд}\right)}{m_1 - m_2} + \rho_{возд}, \qquad (2.1)$$

где $\rho_{ж}$ и $\rho_{возд}$ – плотности жидкости и воздуха при температуре опыта соответственно; m_1 и m_2 – массы образца стекла при взвешивании в воздухе и в жидкости соответственно. Плотность стекол одной варки воспроизводилась с точностью $\pm\left(2-5\right)\cdot 10^{-3}$ г / см^3, а для параллельных варок – $\pm 1\cdot 10^{-2}$ г / см^3.

Кажущаяся плотность вспененных образцов AVA определяли как частное от деления массы образца на его объем: (2.2)

$$\rho_{каж} = m_0 / V. \qquad (2.2)$$

Объем образцов, близких по форме к шарам, определяли по формуле (2.3)

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3, \qquad (2.3)$$

где r – радиус гранулы.

Объем образцов, представлявших собой усеченные шары, определяли по формуле (2.4)

$$V = \frac{1}{6}\pi h\left(h^2 + 3r^2\right), \qquad (2.4)$$

где h – высота гранулы, r – радиус основания гранулы.

Пористость образцов П оценивали как отношение объема пор к объему образца (2.5)

$$\Pi = V_{\text{пор}} / V, \tag{2.5}$$

а объем пор находили по формуле (2.6)

$$V_{\text{пор}} = m_0 \left(\frac{1}{\rho_{\text{каж}}} - \frac{1}{\rho_{\text{ст}}} \right), \tag{2.6}$$

где $\rho_{\text{ст}} = 2,7 \text{ г} / \text{см}^3$ – плотность образца стекла.

При помещении вспененных образцов в воду часть пор заполняется водой, и объем пор уменьшается на величину (2.7)

$$\Delta V = \Delta m / \rho_{H_2O}, \tag{2.7}$$

где Δm – изменение массы вспененного образца после пребывания в воде (плотность воды можно принять $\rho_{H_2O} = 1 \text{ г} / \text{см}^3$).

По кинетике заполнения пор водой (за времена, когда растворением гранул можно пренебречь) можно судить о кинетике изменения пористости образцов.

При изучении кинетических зависимостей растворения образцов использовался гравиметрический метод (по изменению массы образцов).

Пробы образцов массой 0,23 – 0,52 г помещали в стаканчики с дистиллированной водой (30 мл) и выдерживали определенное (от 1 до 22 часов) время при температуре 20 ± 1 °С. Затем образцы аккуратно вынимали из стаканчика и подвергали сушке в термостате. Сушку проводили при 90 °С и прекращали после того, как масса при контрольных взвешиваниях оставалась неизменной.

Все взвешивания проводились на аналитических весах ВЛА – 200г – М. Точность измерения – $1 \cdot 10^{-4}$ г. При измерении линейных характеристик образцов пользовались микрометром МК 0 – 25 мм. Точность измерения $1 \cdot 10^{-2}$ мм. Относительная погрешность метода в целом составляет около 5 %.

2.2.4 Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ в сочетании с фазовым (для образцов, содержащих кристаллические включения) проведен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 с параболическим зеркалом. Поэтому ширина дифракционных пиков характеризует только размеры кристаллитов. Измерения проводились на рентгеновском монохроматическом излучении $CuK_{\alpha 1}$ с длиной волны $\lambda = = 1{,}5406$Å.

2.2.5 Электронномикроскопическое исследование и дисперсионный рентгеновский микроанализ

Исследования выполнены на сканирующем электронном микроскопе Supra 55 VP фирмы Carl Zeiss (Германия). Образцы, используемые для электронномикроскопического исследования, покрывались платиной на установке для высоковакуумного напыления Q150T фирмы Quorum Technologies (Великобритания). Дисперсионный рентгеновский микроанализ, позволивший определить элементный состав поверхности, проведен на приставке EDX 80 фирмы Oxford Instruments Nano Analysis (Великобритания) к электронному микроскопу.

2.2.6 Дифференциальный термический анализ

Исследования выполнены на дериватографе системы F. Paulik, Y. Paulik, L. Erdey фирмы MOM (Венгрия). Скорость нагрева 12,2 °С/мин при исходном напряжении 78 В. Масса навеки 1,5 г.

2.2.7 Фурье-ИК-спектры пропускания

В спектральном диапазоне 450 – 1450 $см^{-1}$. регистрацию Фурье-ИК спектров пропускания проводили на спектрометре ФСМ-1201 (ООО «Инфраспек», г.С.-Петербург) с разрешением 4 $см^{-1}$ Навеска исследуемого образца

составляла 0,6 мг и спрессовывалась в таблетку с 250 мг KBr. Регистрацию проводили относительно холостой таблетки из бромида калия с одним сканированием.

Для установления присутствия в образцах воды в виде связанных гидроксильных групп и молекул воды исследования проводились на Фурье-спектрометре IFTS 1750 (Перкин Элмер, США). Образцы стекла подвергались дроблению и растиранию в ступке и рассеивались через сита на фракции. Фракция с размером частиц < 0,05 мм смешивалась с бромида калия (3 мг стекла на 300 мг KBr), перетиралась в яшмовой ступке до мелкодисперсного состояния и помещалась в пресс-форму. Образцы получали в виде таблеток. Спектры пропускания получены в области спектра 500 – 4000 $см^{-1}$ относительно воздуха.

2.2.8 Спектры ЯМР

Спектры ЯМР протонов были записаны на лабораторном ЯМР-спектрометре широких линий (ФТИ РАН, г. Санкт-Петербург) при комнатной температуре. Рабочая частота составляла 30 МГц.

2.2.9 Структура поверхности зерен стекла после дробления

Структура поверхности зерен стекла после дробления в валковой и виброконусной дробилках изучалась оптическим методом лазерного 3D-сканирования [38, 263] с использованием микроскопа Keyence VK-x200. Поскольку стекловидность образцов вызывала блики при лазерном сканировании, на частицы стекла предварительно напыляли атомарный слой алюминия.

2.3 Выводы по второй главе

Изучены основные характеристики фосфатных и силикофосфатных стекол, применяемых в качестве удобрений и нефтесорбентов (в частности их плотность, растворимость, селективное выщелачивание, плавучесть, нефтепоглощение); проведен рентгеноструктурный анализ, анализ методом КЭ и дифференциальный термический анализ (ДТА), выполнено электронномикроскопическое исследование и дисперсионный рентгеновский микроанализ, проведено Фурье-ИК-спектроскопическое исследование и засняты ЯМР спектры протонов.

Разработаны экспериментальные методики исследования растворимости стекла, позволяющие изучить механизм растворения стекла при различных модельных условиях. Впервые применен метод капиллярного электрофореза к исследованию процесса растворения фосфатной матрицы стекла, состоиящий в разделении пробы исследуемого вещества в кварцевом капилляре за счет различной электрофоретической подвижности ионов в растворе с продольным электрическим полем.

Методом лазерного 3D-сканирования изучена структура поверхности зерен стекла после дробления в различных дробилках.

Проведены серии агро- и биохимических исследований в натурных условиях и на закрытом грунте.

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ УДОБРЕНИЙ И ВСПЕНЕННЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ БИОТЕХНОЛОГИЙ

3.1 Разработка составов фосфатных и силикофосфатных стекол

В основу разработки составов фосфорсодержащих стеклообразных удобрений были заложены данные по фазовым диаграммам состояния (рисунки 3.1 – 3.3).и строению фосфатных стекол [85; 265] Разработка составов стекол велась

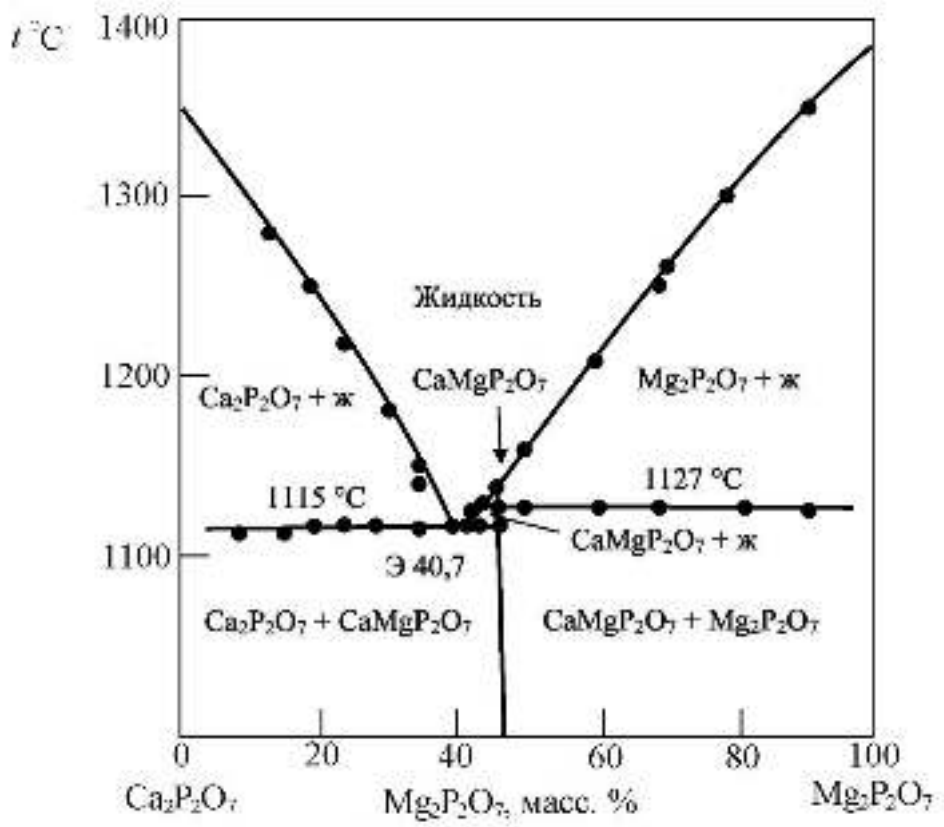


Рисунок 3.1 – Фазовая диаграмма системы

$Ca_2P_2O_7 - Mg_2P_2O_7$

на основании данных, о взаимосвязи между составом стекла и его растворимостью, а также с учетом необходимости добиться отсутствия кристаллических фаз, минимальной температуры варки и максимального использования природных сырьевых материалов [60; 114; 106].

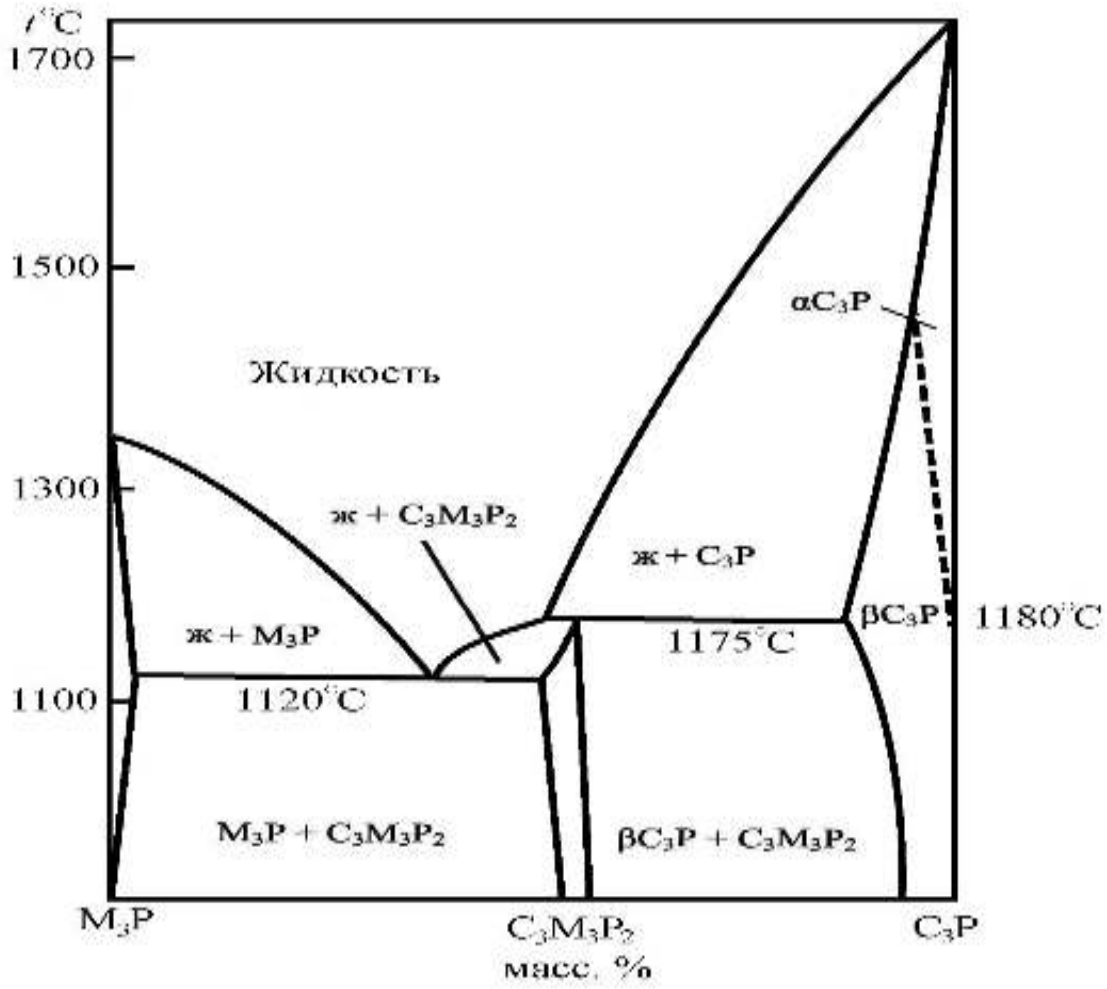


Рисунок 3.2 – Фазовая диаграмма системы

$CaO - MgO - P_2O_5$

Отказ от органического или неорганического иммобилизатора с кристаллической структурой и замена его на неорганический иммобилизатор с аморфной структурой обеспечивает не только сколь угодное лонгирование процесса растворения, но и позволяет реализовать равномерность действия во времени иммобилизированных микроэлементов.

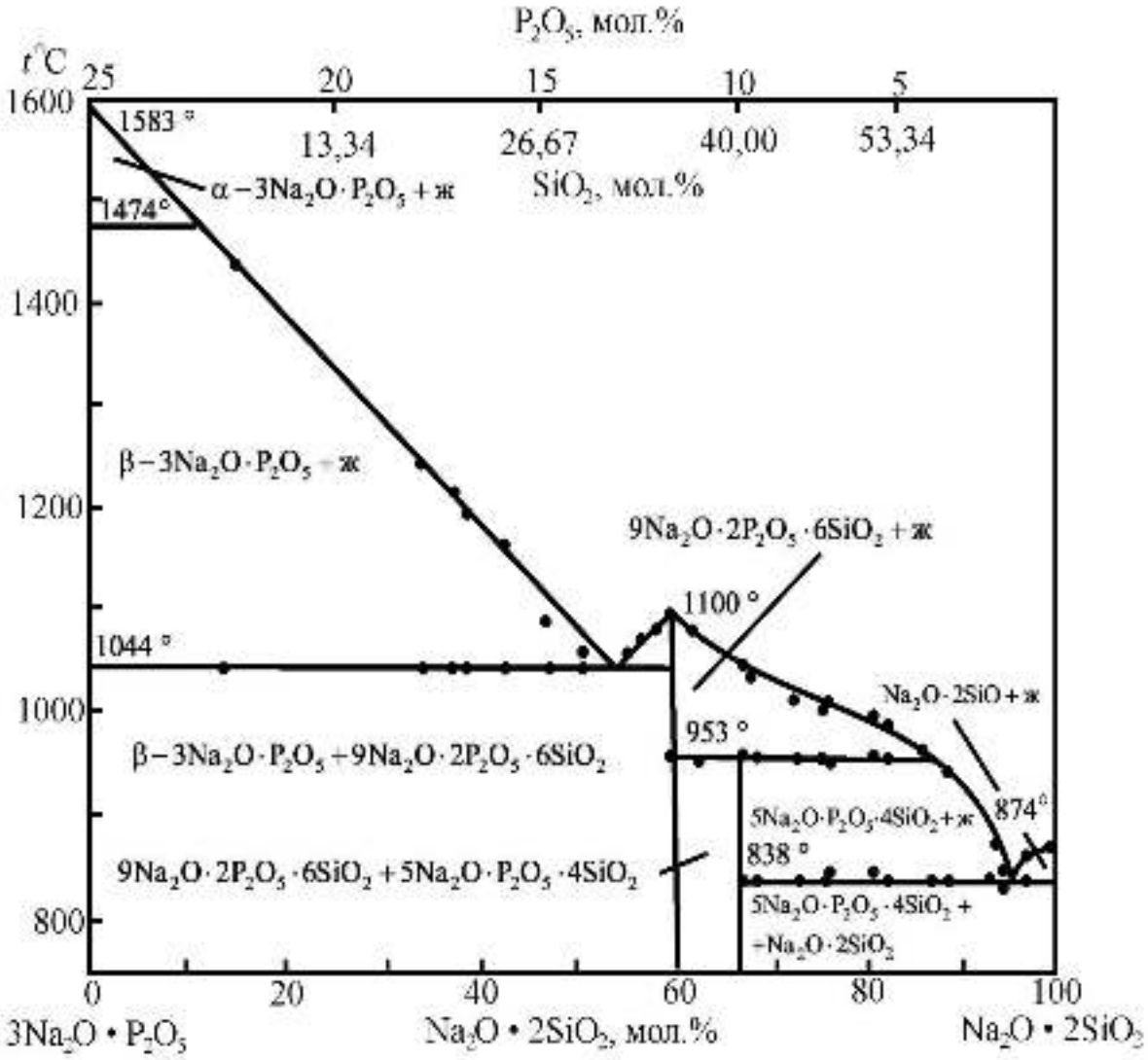


Рисунок 3.3 – Фазовая диаграмма системы $3Na_2O\cdot P_2O_5 - Na_2O\cdot 2SiO_2$

К числу микроэлементов, необходимых для развития любых биологических систем, обеспечивающих создание физиологически активных веществ и витаминных комплексов в пищевой цепочке: почвенные микроорганизмы – растения – животные – человек, относятся медь, кобальт, цинк, ванадий, молибден, железо, сера, селен, иод, бор, хром, никель, кремний и др.

Микроэлементы играют роль катализаторов биохимических процессов. Все ведущие производители удобрений, лекарственных препаратов и пищевых добавок вводят микроэлементы, как правило, в виде солевых добавок – сульфатов, нитратов, хлоридов, хеллатов и т.д.. При этом возможны как нежелательные ударные нагрузки на живые объекты, так и быстрое вымывание микроэлементов в процессе растворения без их усвоения.

Отличием рассматриваемого способа является составление заданной смеси микроэлементов в соотношениях, определяемых типом биологического объекта. Смесь составляется из силикатов, нитратов, сульфатов и молибдатов железа, марганца, цинка, кобальта, меди и др. Полученная смесь микроэлементов в суммарном количестве до 5 мас. % вводится в расплав мета- и дифосфатов калия, магния, кальция, который выступает в роли иммобилизирующего компонента – аморфной химически микронеоднородной стеклообразной массы. Все микроэлементы в процессе плавления (при температуре 1000 – 1350 °С) за счет термического разрушения и сходных соединений концентрируются в областях химических микронеоднородностей. Химически микронеоднородное строение является важной особенностью материала. Введение в расплав стабилизирующего компонента наряду с микроэлементами в форме карбонатов, силикатов, боратов, алюминатов и молибдатов в суммарной концентрации до 5 мас. % позволяет влиять на скорость растворения материала и его химически микронеоднородное строение.

Смесь физиологически активных соединений составляется из неорганических соединений микроэлементов, включающих кобальт, цинк, марганец, медь, железо, бор, селен, молибден, ванадий, никель и др. Концентрация каждого из указанных компонентов смеси составляет 0,1 – 1,0 мас. %. Суммарное количество микроэлементов составляет 2 – 5 мас. % по отношению к иммобилизирующему компоненту мета- и дифосфатам калия, кальция и магния. Время установления равновесия зависит от температуры и давления и контролируется визуально по достижении гомогенности расплава, а также на основании выборочного рентгеноструктурного анализа. Области, обогащенные

микроэлементами, характеризуются дисперсией по размерам и структуре и поэтому не могут рассматриваться как индивидуальные химические соединения.

Для получения данных, содержащих информацию о взаимосвязи между составом стекла и растворимостью в водных растворах, было необходимо разработать набор удобрений, отличающихся по растворимости и содержанию полезных компонентов, и исследовать стекла в широком диапазоне составов для выбора оптимальных. Общий состав стеклообразующей системы (в мол. %) может быть изображен в виде пирамиды (рисунок 3.4) и в виде формулы

$$x2\mathrm{KPO_3}\cdot y\mathrm{Ca(PO_3)_2}\cdot z\mathrm{Mg(PO_3)_2}\cdot m\mathrm{K_2O}\cdot 3\mathrm{SiO_2},$$

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, контуры которых выделены зеленым и желтым цветами (рисунок 3.4). Помимо составов стекол расположенных на сече-

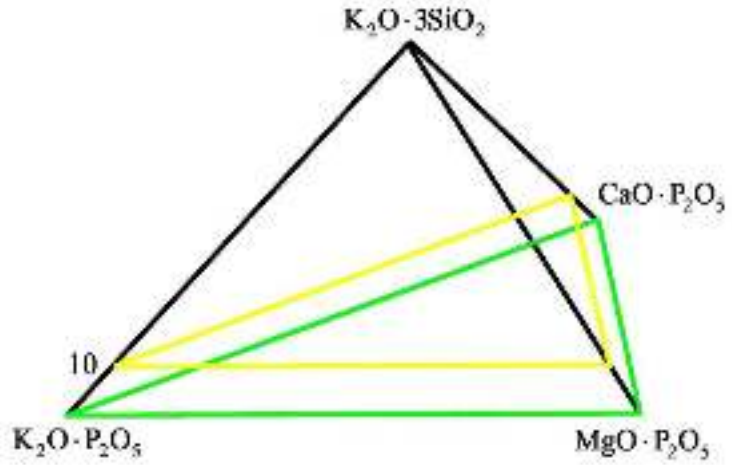


Рисунок 3.4 – Исследованные составы стекол:
сечение, контуры которого выделены зеленым цветом –
стекла серии 1; сечение, контуры которого выделены
желтым цветом – стекла серии 2

нии, контуры которого выделены зеленым цветом (серия 1, $m=0$), и составов стекол, расположенных на сечении, контуры которого выделены желтым цветом

(серия 2, $m = 10$), были синтезированы и стекла серии 0, отличающиеся от стекол серии 1 только общим содержанием калия:

$$x\mathrm{KPO_3} \cdot y\mathrm{Ca}\left(\mathrm{PO_3}\right)_2 \cdot z\mathrm{Mg}\left(\mathrm{PO_3}\right)_2 \ \left(\text{серия } 0\right);$$
$$2x\mathrm{KPO_3} \cdot y\mathrm{Ca}\left(\mathrm{PO_3}\right)_2 \cdot z\mathrm{Mg}\left(\mathrm{PO_3}\right)_2 \left(\text{серия } 1\right).$$

На рисунке 3.5 показаны составы модификаторов, расположенные на сечении пирамиды, выделенном желтым цветом, представленные в молярных долях соответствующих оксидов (стеклообразующие оксиды, т.е. P_2O_5 и SiO_2 исключены).

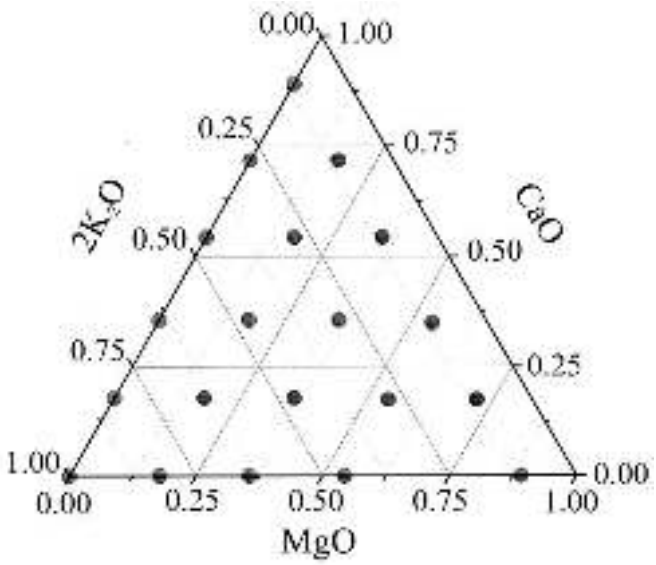


Рисунок 3.5 – Составы модификаторов стекол серии 2

Составы синтезированных стекол приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Составы синтезированных стекол

Индекс стекла	Составы, выраженные через соединения в вершинах пирамиды, мол.%				Составы, выраженные через оксиды, молярные доли				
					Модификаторы			Стеклообразователи	
	$Mg(PO_3)_2$	$Ca(PO_3)_2$	$2KPO_3$	$K_2O \cdot 3SiO_2$	MgO	CaO	K_2O	P_2O_5	SiO_2
GO1	0	100	0	0	0	0,5	0	0,5	0

Продолжение таблицы 3.1

Индекс стекла	Составы, выраженные через соединения в вершинах пирамиды, мол.%				Составы, выраженные через оксиды, молярные доли				
					Модификаторы			Стеклообразователи	
	$Mg(PO_3)_2$	$Ca(PO_3)_2$	$2KPO_3$	$K_2O \cdot 3SiO_2$	MgO	CaO	K_2O	P_2O_5	SiO_2
GO2	0	90,2	9,8	0	0	0,45	0.05	0,5	0
GO3	0	77,7	22,3	0	0	0,39	0,11	0,5	0
GO4	0	60	40	0	0	0,3	0,2	0,5	0
GO5	0	36,7	63,3	0	0	0,18	0,32	0,5	0
GO6	0	0	100	0	0	0	0,5	0,5	0
GO7	100	0	0	0	0,5	0	0	0,5	0
GO8	88,9	0	11,1	0	0,44	0	0,06	0,5	0
GO9	75	0	25	0	0,38	0	0,12	0,5	0
GO10	57,1	0	42,9	0	0,29	0	0,21	0,5	0
GO11	33,3	0	66,7	0	0,17	0	0,33	0,5	0
GO12	80	20	0	0	0,4	0,1	0	0,5	0
GO13	60	40	0	0	0,3	0,2	0	0,5	0
GO14	40	60	0	0	0,2	0,3	0	0,5	0
GO15	20	80	0	0	0,1	0,1	0	0,5	0
GO16	28,6	28,6	42,8	0	0,143	0,143	0,214	0.5	0
GO17	25,0	50,0	25	0	0,125	0,25	0,125	0,5	0
GO18	22,2	66,7	11,1	0	0,11	0,33	0,06	0,5	0
GO19	44,4	44,4	11,2	0	0,22	0,22	0,06	0,5	0
GO20	50	25	25	0	0,25	0,125	0,125	0,5	0
GO21	66,7	22,2	11,1	0	0,33	0,11	0,06	0,5	0

Продолжение таблицы 3.1

Индекс стекла	Составы, выраженные через соединения в вершинах пирамиды, мол.%				Составы, выраженные через оксиды, молярные доли				
					Модификаторы			Стеклообразователи	
	$Mg(PO_3)_2$	$Ca(PO_3)_2$	$2KPO_3$	$K_2O \cdot 3SiO_2$	MgO	CaO	K_2O	P_2O_5	SiO_2
GO22	0	20	80	0	0	0,1	0,4	0,5	0
GO23	20	0	80	0	0,1	0	0,4	0,5	0
GO24	40	9	60	0	0,2	0	0,3	0,5	0
GO25	60	0	40	0	0,3	0	0,2	0,5	0
GO26	80	0	20	0	0,4	0	0,1	0,5	0
GO27	60	20	20	0	0,3	0,1	0,1	0,5	0
GO28	40	20	40	0	0,2	0,1	0,2	0,5	0
GO29	20	20	60	0	0,1	0,1	0,3	0,5	0
GO30	20	40	40	0	0,1	0,2	0,2	0,5	0
GO31	40	40	29	0	0,2	0,2	0,1	0,5	0
GO32	20	60	20	0	0,1	0,3	0,1	0,5	0
GO33	0	80	20	0	0	0,4	0,1	0,5	0
GO34	0	40	60	0	0	0,2	0,3	0,5	0
GO35	0	90	0	10	0	0,41	0,05	0,41	0,13
GO36	0	0	90	10	0	0	0,45	0,41	0,14
GO37	90	0	0	10	0,41	0	0,05	0,41	0,13
GO38	0	72	18	10	0	0,33	0,13	0,41	0,13
GO39	54	0	36	10	0,25	0	0,21	O,41	0,13
GO40	0	36	54	10	0	0,16	0,29	0,41	0,14
GO41	0	18	72	10	0	0,08	0,37	0,41	0,14

Продолжение таблицы 3.1

Индекс стекла	Составы, выраженные через соединения в вершинах пирамиды, мол.%				Составы, выраженные через оксиды, молярные доли				
					Модификаторы			Стеклообразователи	
	$Mg(PO_3)_2$	$Ca(PO_3)_2$	$2KPO_3$	$K_2O \cdot 3SiO_2$	MgO	CaO	K_2O	P_2O_5	SiO_2
GO42	72	18	0	10	0,33	0,08	0,05	0,41	0,13
GO43	54	36	0	10	0,25	0,16	0,05	0,41	0,13
GO44	36	54	0	10	0,16	0,25	0,05	0,41	0,13
GO45	18	72	0	10	0,08	0,33	0,05	0,41	0,13
GO46	0	18	72	10	0	0,08	0,37	0,41	0,14
GO47	18	0	72	10	0,08	0	0,37	0,41	0,14
GO48	36	0	54	10	0,16	0	0,29	0,41	0,14
GO49	54	0	36	10	0,25	0	0,21	041	0,13
GO50	72	0	18	10	0,33	0	0,13	0,41	0,13
GO51	54	18	18	10	0,25	0,08	0,13	0,41	0,13
GO52	36	18	36	10	0,16	0,08	0,21	0,41	0,14
GO53	18	18	54	10	0,08	0,08	0,29	0,41	0,14
GO54	18	36	36	10	0,08	0,16	0,21	0,41	0,14
GO55	36	36	18	10	0,16	0,16	0,13	0,41	0,14
GO56	18	54	18	10	0,08	0,25	0,13	0,41	0,13
GO57	0	72	18	10	0	0,33	0,13	0,41	0,13
GO58	0	36	54r	10	0	0,16	0,29	0,41	0,14

В случае растрескивания стекла при синтезе его температура стеклования определялась с помощью ДТА. Только 8 стекол серии 2 удалось синтезировать, избежав кристаллизации, включений и опалесценции.

Синтезированные стекла были исследованы с помощью ДТА. Примеры полученных кривых ДТА приведены на рисунках 3.6, 3.7.

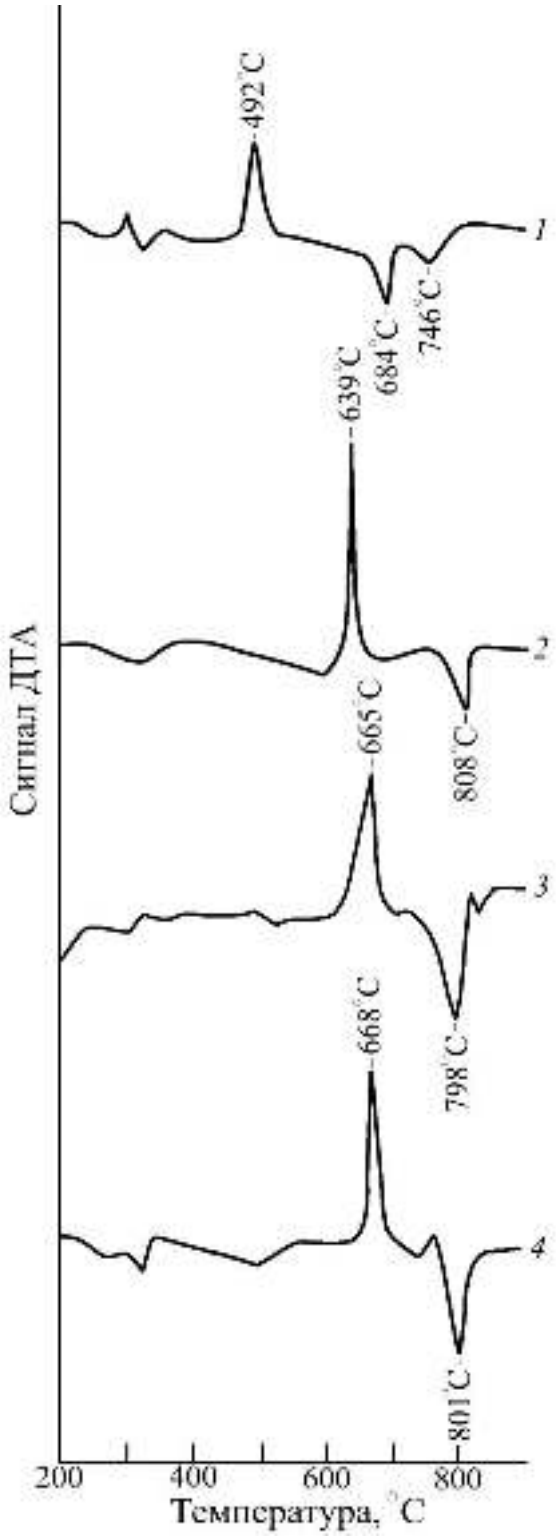


Рисунок 3.6 – Кривые ДТА некоторых стекол серии 1:

1 – GO34; *2* – CO33; *3* – GO32; *4* – GO31

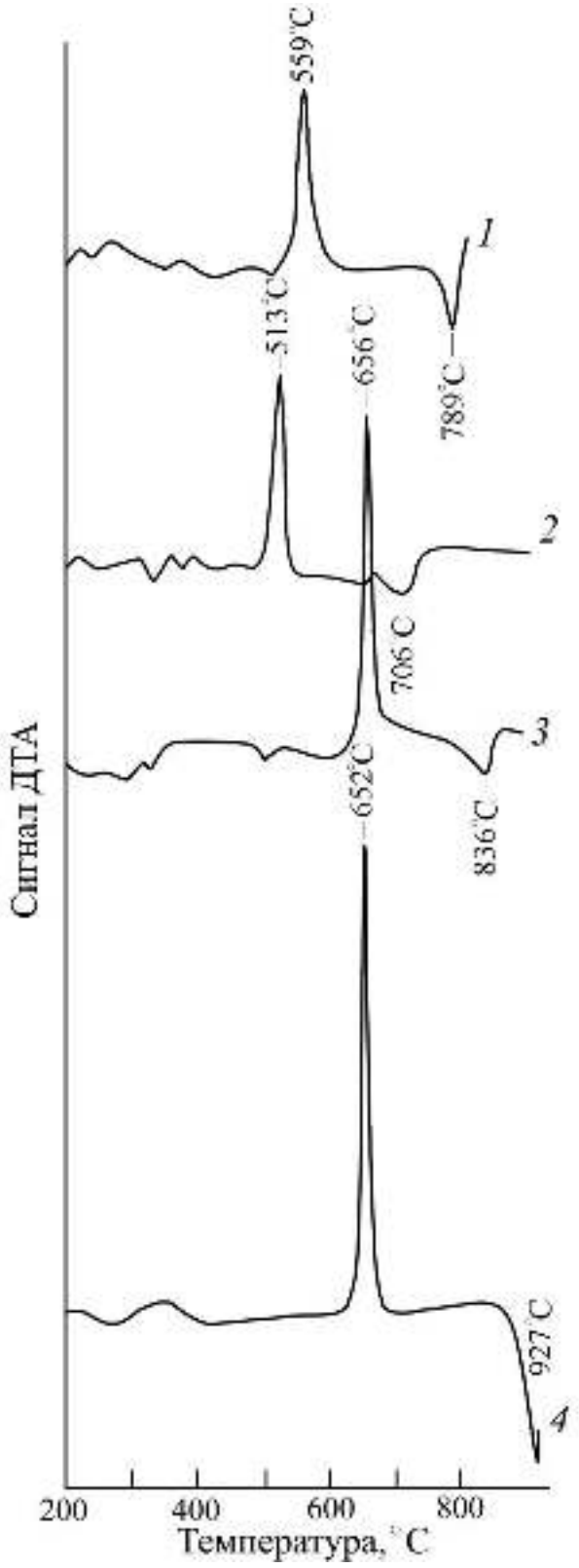


Рисунок 3.7 – Кривые ДТА некоторых стекол серии 1:

1 – GO30; *2* – CO29; *3* – GO27; *4* – GO26

Как видно из рисунков 3.6, 3.7 большинство кривых ДТА имеют низкотемпературные экзотермические пики, за которыми следуют эндотермические пики при более высоких температурах. Экзотермические пики соответствуют кристаллизации стекол, а эндотермические – плавлению кристаллов. Таким образом, при температурах выше температур эндотермических пиков в изученных составах стекол кристаллизация не наблюдается.

Плотность некоторых полученных стекол серии 1 приведена в таблице 3.2

Таблица 3.2 – Плотность синтезированных стекол

Индекс стекла	GO22	GO23	GO24	GO25	GO26	GO27	GO28
Плотность, г/см^3	2,45	2,45	2,48	2,51	2,51	2,54	2,52
Индекс стекла	GO29	GO30	GO31	GO32	GO33	GO34	-
Плотность, г/см^3	2,48	2,52	2,56	2,57	2,58	2,49	-

Нами была исследована растворимость полученных стекол. В качестве начальной модели растворения стекла была выбрана линейная модель, по которой происходит линейный рост растворенного слоя h со временем τ, (3.1)

$$h(\tau) \sim \alpha\tau, \qquad (3.1)$$

где α – константа, характеризующая скорость растворения стекла (3.1).

В общем случае скорость растворения стекла зависит от концентрации растворяющего реагента. Растворение метафосфатных стекол – это, в частности, процесс гидролитического разрыва мостиковых связей … – P – O – P – O – P – … с внедрением молекул воды и образованием кислотных групп… – P – O H H O – P – O – P – [85; 149; 63]. В данном процессе участвует пара ионов: H^+ и OH^-. Чем выше концентрация этих пар, тем больше скорость растворения. Таким образом, в рамках

формальной кинетики скорость растворения, т.е. рост растворенного слоя со временем, должна быть пропорциональной концентрации ионов H^+ и OH^-

$$\begin{aligned} h(\tau) &= \alpha\tau\left[H^+\right]; \\ h(\tau) &= \alpha\tau\left[OH^-\right], \end{aligned} \tag{3.2}$$

что одно и то же для чистой воды, так как для нее $\left[H^+\right]=\left[OH^-\right]$ (3.2).

Известно, что концентрация ионных пар H^+ и OH^- максимальна в чистой воде и составляет 10^{-7} моль/л $(pH=7)$. Однако в водных растворах, используемых в качестве растворителя, $pH\neq 7$, и концентрация ионных пар определяется ионами с меньшей концентрацией, т.е. в случае $pH>7$ – ионами H^+, а в случае $pH<7$ – ионами OH^-. Это означает, что следует использовать (3.3)

$$\begin{aligned} h(\tau) &= \alpha\tau\left[H^+\right] \text{ при } pH>7; \\ h(\tau) &= \alpha\tau\left[OH^-\right] \text{ при } pH<7. \end{aligned} \tag{3.3}$$

При температуре 25 °С константа равновесия диссоциации воды (ионное произведение воды) $K_W=10^{-14}$, поэтому концентрации ионов H^+ и OH^- могут быть определены из величины pH растворителя (3.4)

$$\left[H^+\right]=10^{-pH} \quad \text{и} \quad \left[OH^-\right]=10^{pH-14}. \tag{3.4}$$

Для удобства представим выражения (3.4) в виде (3.5)

$$\ldots.\left[H^+\right]=10^{-7}\cdot 10^{-pH+7} \quad \text{и} \quad \left[OH^-\right]=10^{-7}\cdot 10^{pH-7}, \tag{3.5}$$

а толщину растворенного слоя как функцию температуры и pH растворителя в виде (3.6)

$$\begin{aligned} h(\tau,pH) &= k_{25}\tau\cdot 10^{-pH+7} \quad (\text{при } pH>7); \\ h(\tau,pH) &= k_{25}\tau\cdot 10^{pH-7} \quad (\text{при } pH\leq 7), \end{aligned} \tag{3.6}$$

где $k_{25} = \alpha \cdot 10^{-7}$ – константа скорости растворения стекла в чистой воде при температуре 25 °С.

Если учесть температурную зависимость константы равновесия диссоциации воды, то выражения (3.6) можно представить для любой температуры в следующем виде (3.7)

$$\begin{aligned} h(\tau, \mathrm{pH}) &= k\tau \cdot 10^{-\mathrm{pH}+\frac{1}{2}\mathrm{p}K_W(T)} \quad (\text{при } \mathrm{pH} > 7); \\ h(\tau, \mathrm{pH}) &= k\tau \cdot 10^{\mathrm{pH}-\frac{1}{2}\mathrm{p}K_W(T)} \quad (\text{при } \mathrm{pH} \le 7), \end{aligned} \tag{3.7}$$

где $k = \alpha \cdot 10^{-\frac{1}{2}\mathrm{p}K_W(T)} = \alpha K_W^{1/2}(T)$ – константа скорости растворения стекла в нейтральном растворителе при температуре *T*. (3.8)

Для чистой воды в температурном диапазоне 0 – 60 °С

$$K_W(T) = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{дис}}}{RT}\right), \tag{3.8}$$

где $\Delta H_{\text{дис}}$ – энтальпия диссоциации воды; $\frac{\Delta H_{\text{дис}}}{R} = 6888\ \mathrm{K}$; $K_0 = 5{,}88 \cdot 10^{-5}$ – константа, равная постоянной интегрирования уравнения изобары реакции.

Следует отметить, что α также является функцией температуры. Растворение стекла – активационный процесс, который описывается соотношением (3.9)

$$\alpha(T) = \alpha_0 \exp\left(\frac{\Delta H_a}{RT}\right), \tag{3.9}$$

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

Наконец, температурная зависимость константы скорости растворения стекла может быть представлена как (3.10).

$$k = \alpha_0 K_W^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) = 7{,}68 \cdot 10^{-3} \alpha_0 \exp\left[-\left(3444 + \frac{\Delta H_a}{R}\right)/T\right]. \tag{3.10}$$

Отметим, что как ΔH_a, так и α_0 являются характеристиками стекла, а не системы «стекло – растворитель», и они могут быть определены по кинетике растворения стекла, т.е. из кривых, описывающих уменьшение массы образца *m* со временем. 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 3.8 иллюстрирует результаты моделирования кинетики растворения образцов различной формы, но с одинаковой начальной массой и значением *k*.

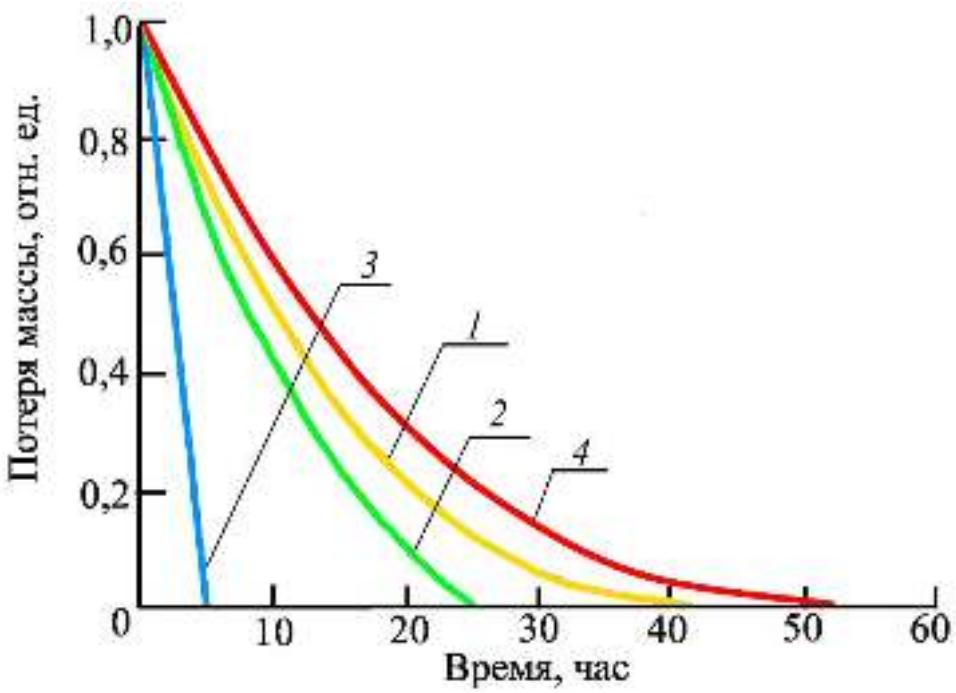


Рисунок 3.8 – Результаты моделирования кинетики растворения образцов с различной геометрией:

1 – куб (1×1×1); *2* – полукуб ($2^{1/2}\times2^{1/2}\times0,5$); *3* – полоска ($10^{1/2}\times10^{1/2}\times0,1$); *4* – сфера радиусом $\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}$

Из рисунка 3.8 следует, что плоская форма образцов (полоска) в наибольшей степени подходит для изучения кинетики растворения, так как в процессе растворения поверхность образцов практически не меняется, т.е. кривые растворения

$m(\tau)$ описываются линейной зависимостью $m(\tau) \sim k\tau$, а константы скорости растворения могут быть определены непосредственно из наклона кинетических кривых.

В работе были использованы плоские образцы (полоски), имеющие следующие размеры: $a = 2$ см, $b = 3$ см и $c = 0{,}1$ см, т.е. $c << a, b$. Таким образом, в соответствии с предложенной моделью кинетика растворения должна описываться уравнением (3.11),

$$m(\tau) = \rho V(\tau) = \rho\left[ab\left(c - 2h(\tau, \mathrm{pH})\right)\right], \qquad (3.11)$$

где ρ – плотность стекла; $2h < c$. После подстановки в выражение (3.11) значений $h(\tau, \mathrm{pH})$, a, b, c и соответствующих упрощений получаем (3.12),

$$m(\tau) = 6\rho\left(1 - 2k \cdot 10^{\left(\mathrm{pH}(\tau) - \frac{1}{2}\mathrm{p}K_W(T)\right)}\tau\right), \qquad (3.12)$$

где $k = 7{,}68 \cdot 10^{-3}\alpha_0 \exp\left[-\left(3444 + \dfrac{\Delta H_a}{R}\right)/T\right]$.

В выражении (3.12) вместо pH используется $\mathrm{pH}(\tau)$, так как в процессе растворения образца pH растворителя может изменяться вследствие испарения растворителя и, кроме того, из-за высвобождения продуктов растворения.

Для определения ΔH_a и α_0 изучалась кинетика растворения стекла (методика *K*). В качестве примера на рисунке 3.9 приведены результаты экспериментов при 50 °C.

Как видно из рисунка 3.9, кинетические кривые почти линейны. Малые отклонения от линейности связаны с изменением pH в процессе растворения (рисунок 3.10). Результаты сопоставления экспериментальных кривых растворения и кривых, полученных моделированием без и с учетом изменения pH со временем на примере стекла GO28, приведены на рисунке 3.11.

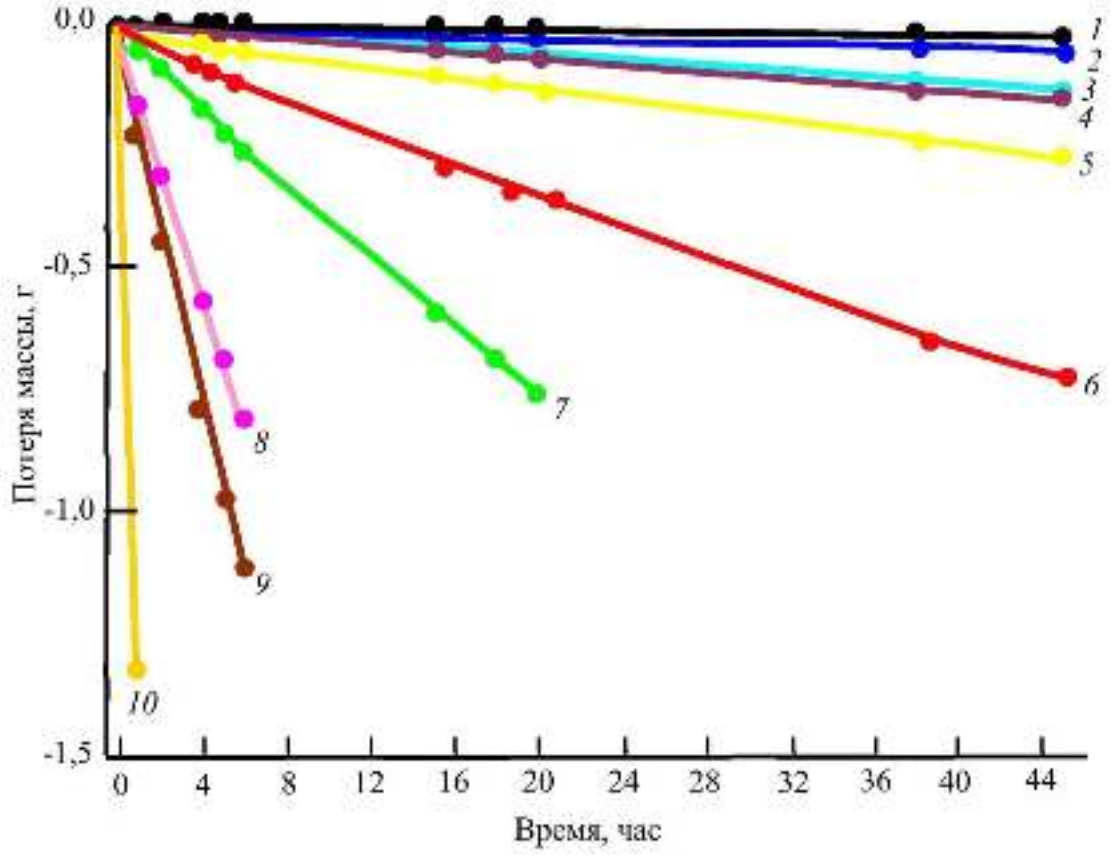


Рисунок 3.9 – Кинетика растворения стекол:

1 – GO27; *2* – GO31; *3* – GO25; *4* – GO32; *5* – GO28; *6* – GO30;

7 – GO24; *8* – GO4; *9* – GO29; *10* – GO34

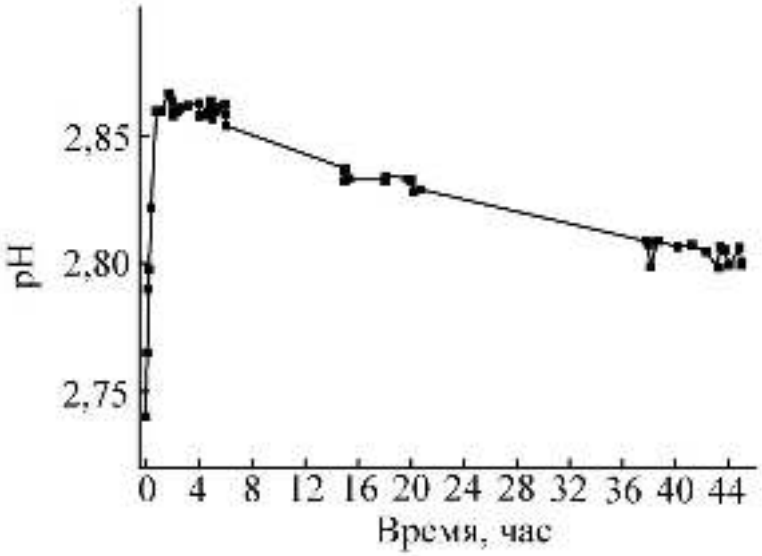


Рисунок 3.10 – Изменения pH, соответствующие

кинетике растворения стекол, приведенной на рисунке 3.9

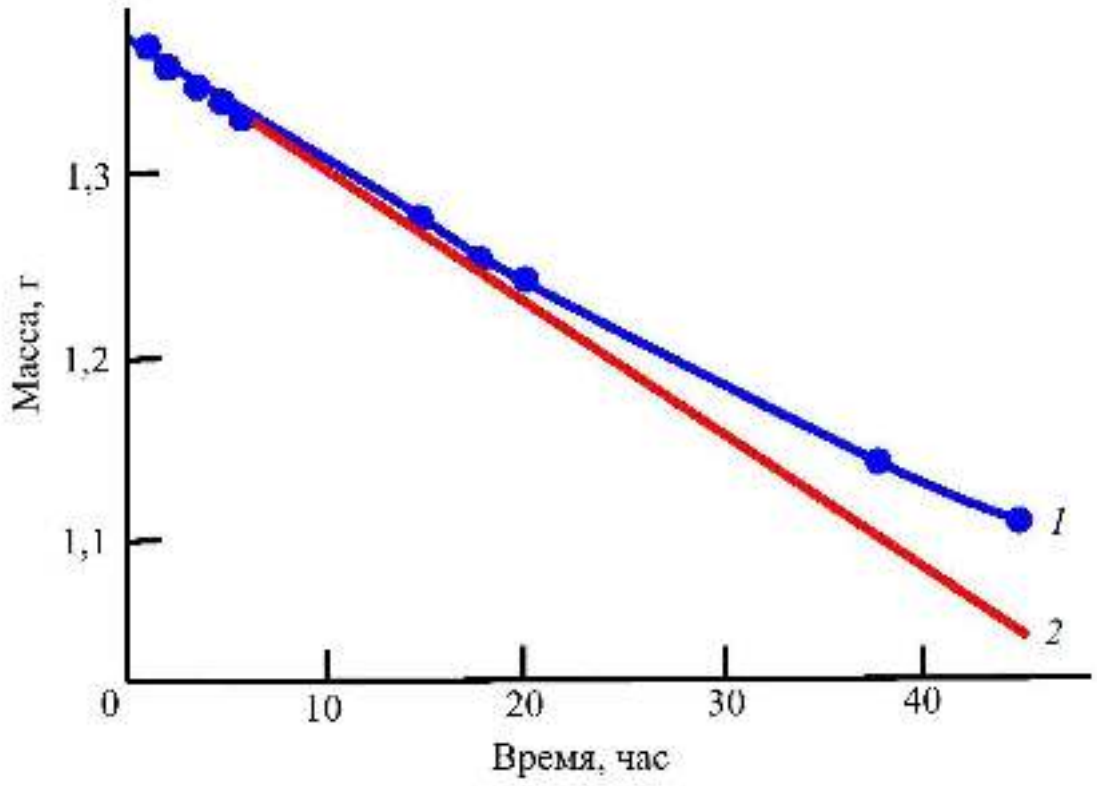


Рисунок 3.11 – Сопоставление экспериментальной кривой растворения (*1*) с кривой растворения (*2*), полученной моделированием без учета изменения pH со временем

На основании обработки всех кривых растворения (рисунок 3.9) были получены зависимости константы скорости растворения от температуры. Построение этих зависимостей в координатах $\ln k = f\left(1/T\right)$ (рисунок 3.12) позволило определить ΔH_a и α_0, использовав выражение (3.10). Полученные значения ΔH_a и α_0 приведены в таблице 3.3.

Проведенное исследование позволило построить контуры постоянной скорости растворения для всех температур. Пример такого контура для 35 °C и $\text{pH} \approx 3$ представлен на рисунке 3.13.

Активационные параметры, приведенные в таблице 3.3, могут быть использованы для определения времени жизни стеклянных гранул любого размера и формы в почвенном растворе при данном начальном pH и произвольно изменяю-

щейся температуре. Эта оценка может быть использована для выбора оптимальных составов стеклоудобрений.

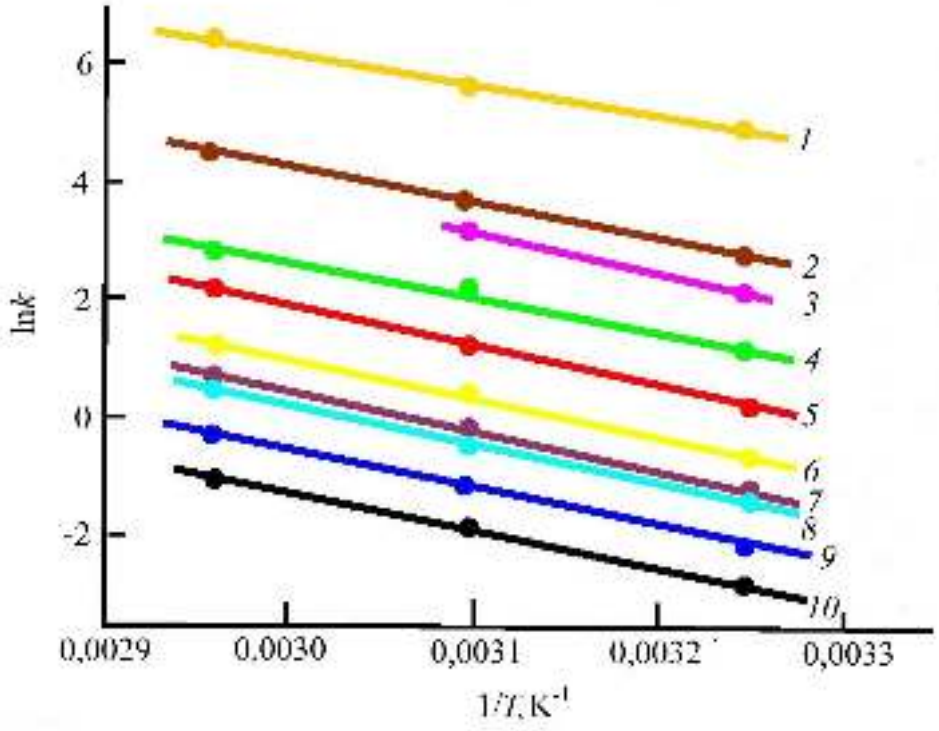


Рисунок 3.12 – Температурные зависимости констант скоростей растворения стекол:

1 – GO34; *2* – GO29; *3* – GO4; *4* – GO24; *5* – GO30; *6* – GO28; *7* – GO32; *8* – GO25; *9* – GO31; *10* – GO27

В работе было исследовано влияние растворения стекол на pH растворителя. Для этого образцы стекол (серии 1 и 2) массой 6 – 8 г по отдельности растворялись в 30 мл растворителя (вода) с $pH = 6{,}5$. Образцы периодически взвешивались, причем в эти моменты измерялся pH растворителя. Измерения проводились при комнатной температуре. Было обнаружено, что растворение стекол уменьшало pH исходного растворителя до 3,15 и 3,7 для стекол серии 1 и серии 2 соответственно (рисунок 3.14).

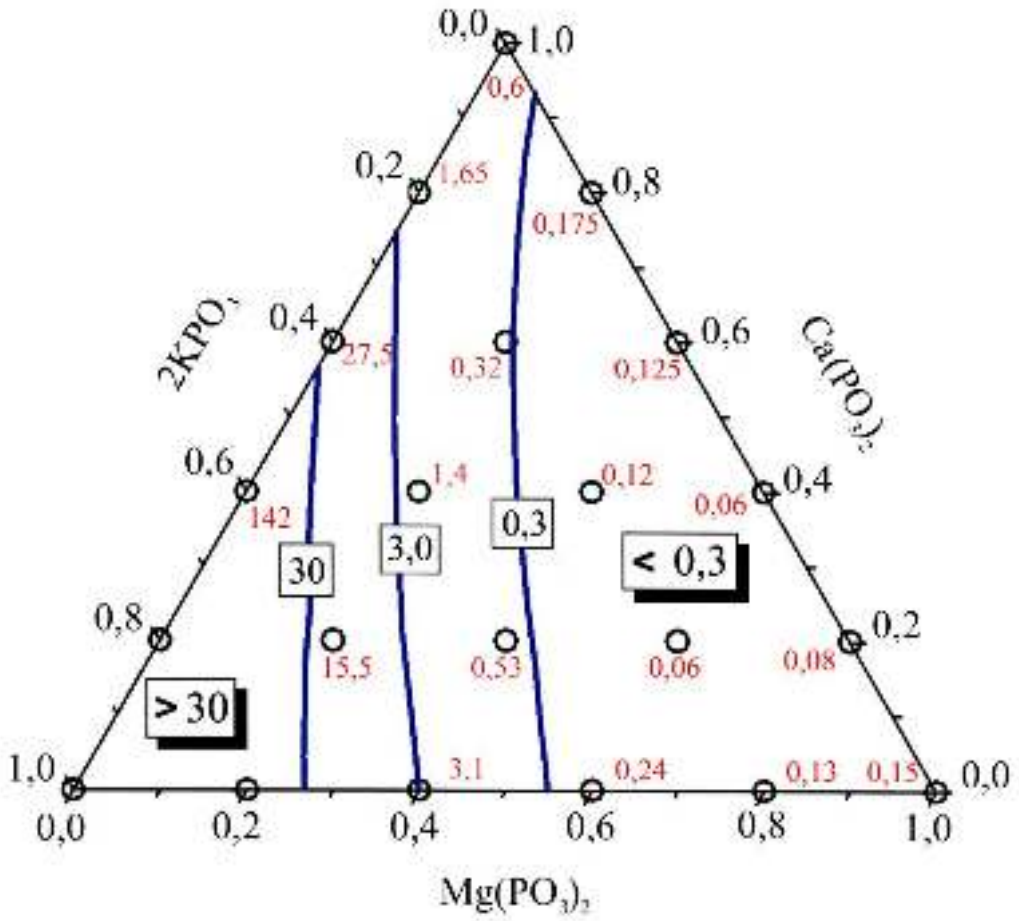


Рисунок 3.13 – Контуры постоянной скорости растворения ($\times 10^7$, см/час) для стекол серии 1 (константа скорости растворения каждого стекла обозначена красными цифрами)

Таблица 3.3 – Активационные параметры ΔH_a и α_0 растворения стекол

Индекс стекла	GO4	GO24	GO25	GO27	GO28	GO29	GO30	GO31	GO32	GO34
$\alpha_0 \cdot 10^{-10}$, см/час	345	7,725	6,819	0,676	11,27	108,3	24,00	2,039	7,122	40,62
$\Delta H_a \cdot 10^{23}$, Дж	4,936	3,332	4,375	3,999	4,259	3,784	4,166	4,159	4,294	2,443

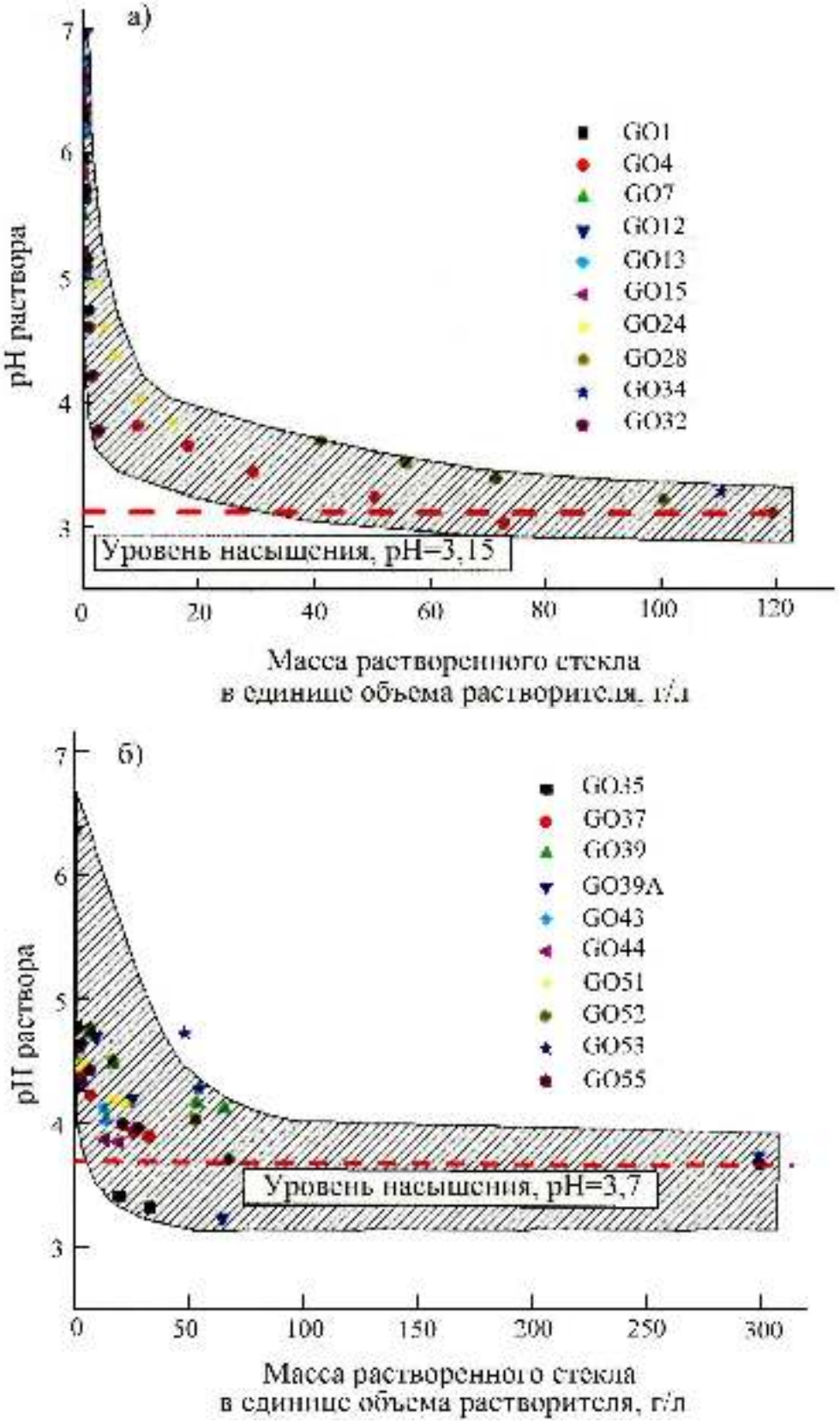


Рисунок 3.14 – pH растворителя в зависимости от потери массы образца: а) стекла серии 1; б) стекла серии 2

Увеличение кислотности растворителя при растворении стекол препятствует жизнедеятельности микроорганизмов, в том числе азотфиксирующих бактерий. Поэтому нами были проведены исследования по разработке составов стекол, обеспечивающих pH растворителя между 5 и 7. Составы стекол серии 1 соответствуют метафосфатам, а составы стекол серии 2 сдвинуты к дифосфатам (рисунок 3.4). Отмеченное позволяло ожидать, что изменение составов стекол от метафосфатов к ди- и ортофосфатам может обеспечить pH растворителя между 5 и 7, что необходимо для жизнедеятельности микроорганизмов.

Поэтому нами был синтезирован набор стекол с уменьшенным содержанием фосфора (таблица 3.4). При этом был введен параметр GGC (обобщенный состав стекла), который отражает общее число связей металлов (K, Mg, Ca), связанных с одним атомом фосфора через немостиковые кислороды. Параметр GGC может быть вычислен с помощью выражения (3.13),

$$\mathrm{GGC} = \frac{\sum m_i X_i}{Y}, \qquad (3.13)$$

где m_i и X_i – степень окисления металла Me_i и молярная доля оксида металла Me_i в стекле $(\mathrm{Me} \neq \mathrm{P})$, а Y – молярная доля $\mathrm{P_2O_5}$ (для использования этого соотношения следует представить оксиды как $\mathrm{Me_2O_m}$). GGC, равное 1 и 2, соответствует точным метафосфатному и дифосфатному составам соответственно. Стекло с GGC = 1,5, например, соответствует составу, содержащему равное число ди- и метафосфатных группировок.

Таблица 3.4 – Составы стекол с уменьшенным содержанием фосфора

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	-

Продолжение таблицы 3.4

Тип стекла	Мол. %					GGC	Примечания
	P_2O_5	K_2O	MgO	CaO	SiO_2		
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
GOp	41,70	27,8	9,3	18,5	2,8	1,47	-
GOq	40,50	27,0	9,0	18,0	5,4	1,60	Опалесценция
GOr	39,50	26,3	8,8	17,5	7,9	1,73	Опалесценция
GOs	35,70	30,6	10,2	20,4	3,1	1,89	Опалесценция
GOt	34,70	29,7	9,9	19,8	5,9	2,06	Опалесценция
GOg – 1	40,00	30,0	10,0	20,0	0	2,00	Стекло GOg, легированное микроэлементами (мас. % сверх 100 %): CuO – 0,61; MnO_2 – 0,61; MoO_3 – 0,61%; Fe_2O_3 – 0,61; ZnO – 0,61
GOg – 2	40,00	30,0	10,0	20,0	0	2,00	Стекло GOg, легированное микроэлементами (мас. % сверх 100 %): CuO – 0,025; MnO_2 – 0,051; MoO_3 – 0,024%; Fe_2O_3 – 0,012; ZnO – 0,024; CoO – 0,026; S – 0,025; B_2O_3 – 1,44

Примечание: при указании составов для исследовательских работ используются мол. %, а для промышленных стекол – мас. %.

Результаты исследования стекол с помощью методики *E* представлены на рисунке 3.15 а, а при использовании методики *L* – на рисунке 3.15 б.

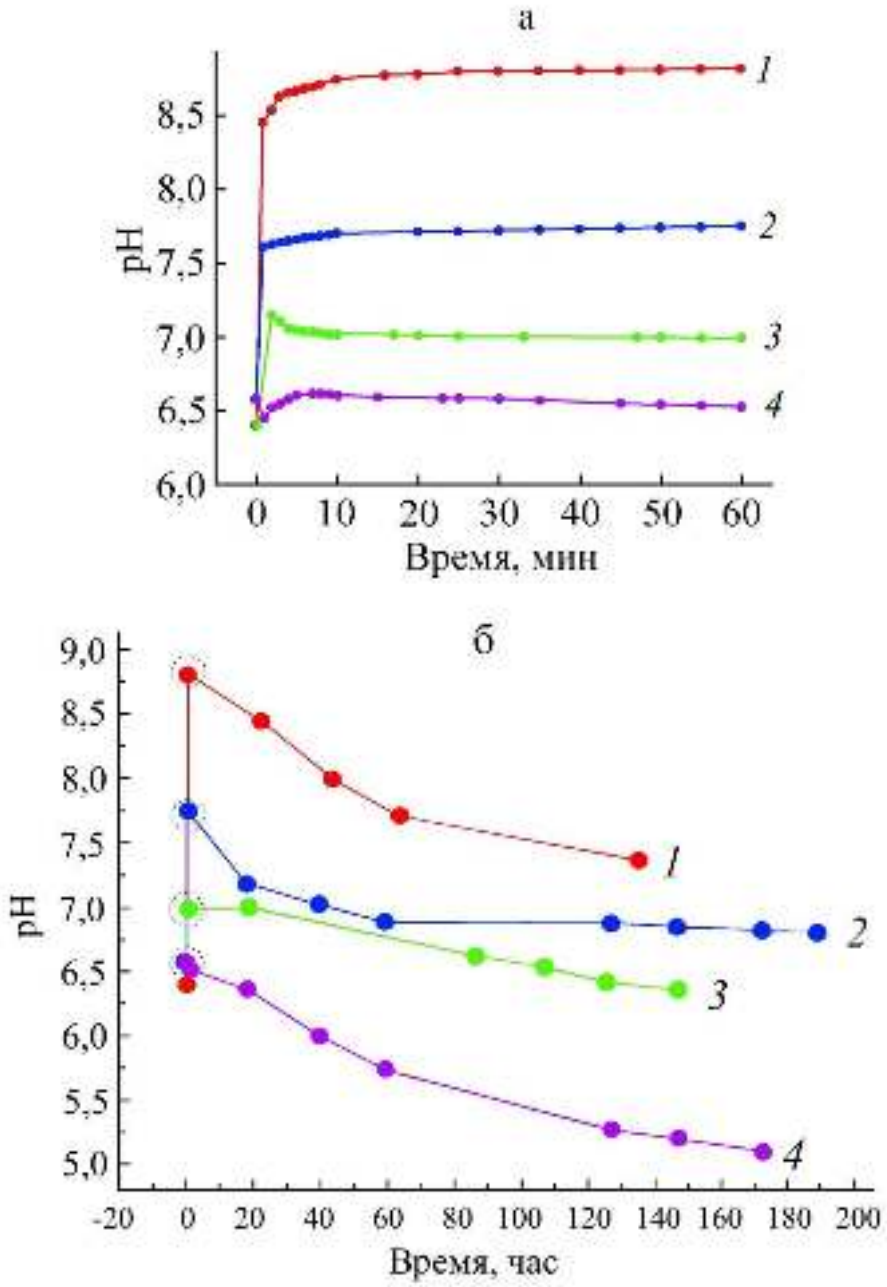


Рисунок 3.15 – Кинетика pH растворителя в процессе растворения стекол, не содержащих диоксид кремния, в дистиллированной воде:
а – методика *E*; б – методика *L*; *1* – GOa; *2* – GOh; *3* – GOg; *4* – GOi

Как видно из рисунка 3.15 а, происходит быстрое изменение pH растворителя в самом начале процесса растворения, за которым следует насыщение. В зависимо-

сти от состава стекла насыщение достигается при значениях pH растворителя от 6,5 до 8,5. При использовании методики *L* (рисунок 3.15 б) наблюдается уменьшение pH.

Будучи представленными как функции $\mathrm{pH}(c)$ (рисунок 3.16), эти зависимости ведут себя как типичные для буферных растворов, т.е. pH растворителя слабо зависит от *c*. Такое поведение pH растворителя полезно, поскольку удобрения на основе таких стекол способны обеспечить постоянный pH почвы. Было установлено, что если растворителем является вода, то он становится слегка опалесцирующим после растворения стекла, что свидетельствует о том, что часть продуктов растворения образует нерастворимый осадок.

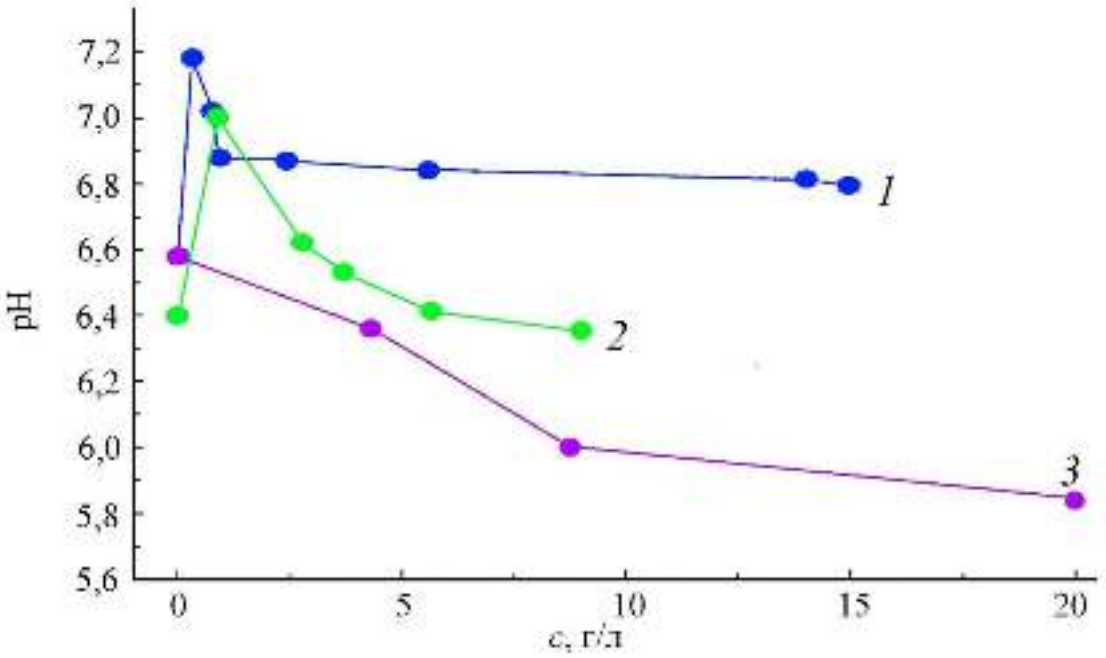


Рисунок 3.16 – pH растворителя в зависимости от концентрации *c* продуктов растворения (методика *L*):
1 – GOh; *2* – GOg; *3* –GOi

Исследование стекол с помощью методик *E* и *L* было также проведено с использованием 2 и 10 мол. % водных растворов лимонной кислоты. Качественно результаты этих исследований не отличаются от результатов, полученных при использовании дистиллированной воды. Основная разница состоит в том, что коли-

чество осадка, формирующегося в процессе растворения, уменьшается при увеличении концентрации лимонной кислоты, и в том, что при растворении в воде все стекла, составы которых приведены в таблице 3.4, обеспечивали pH между 6 и 8, а при использовании раствора лимонной кислоты (pH ~ 2) pH растворителя возрастал только до 5.

Была исследована зависимость скорости растворения стекол, не содержащих диоксид кремния (рисунок 3.17). Установлено, что скорость растворения увеличивается с ростом концентрации лимонной кислоты в растворителе и с повышением содержания P_2O_5 в стекле.

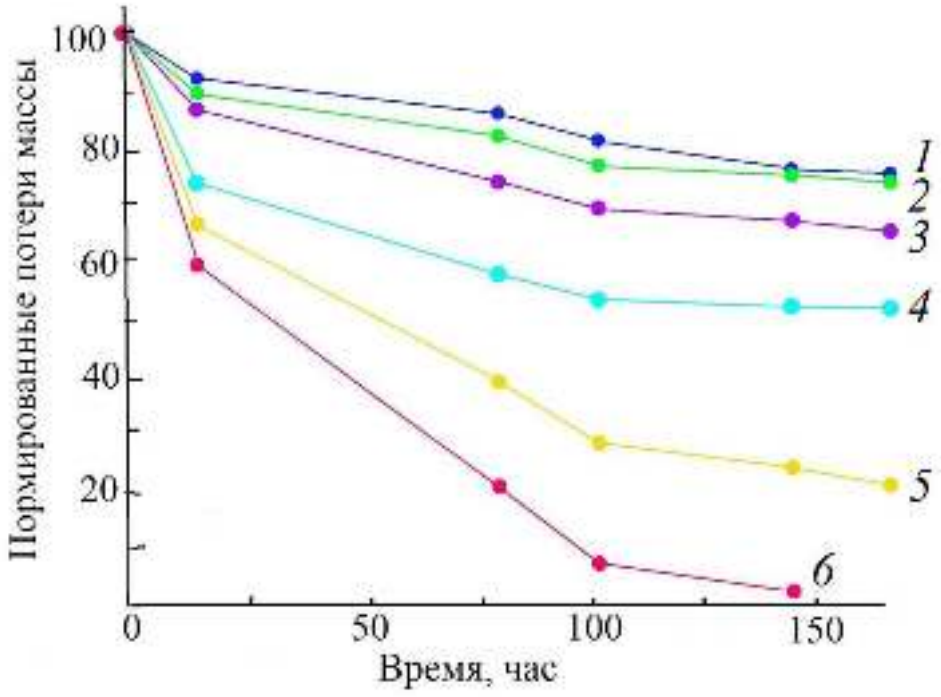


Рисунок 3.17 – Кинетика растворения (методика *L*) стекол, не содержащих диоксид кремния, в 2 и 10 мол. % растворах лимонной кислоты. Содержание P_2O_5 в стеклах растет в ряду:

GOh → GOg → GOi:

1 – GOh (2 %); *2* – GOg (2 %); *3* – GOi (2 %); *4* – GOh (10 %); *5* – GOg (10 %); *6* – GOi (10 %)

На основании проведенного анализа связи между составом и скоростью растворения фосфатных стекол нами была установлена эмпирическая зависимость, которую можно использовать для тонкой корректировки состава удобрений. Этот анализ базируется на представлении структуры стекла в виде суперпозиции двух структурных группировок: метафосфатной и дифосфатной. Отмеченное реализовано путем введения рассмотренного выше параметра GGC.

Рисунок 3.18 иллюстрирует зависимость значений насыщения pH растворителя, полученного с помощью методики *E*, от GGC для стекол, не содержащих диоксид кремния. Хорошо видна линейность связи между pH и GGC этих стекол.

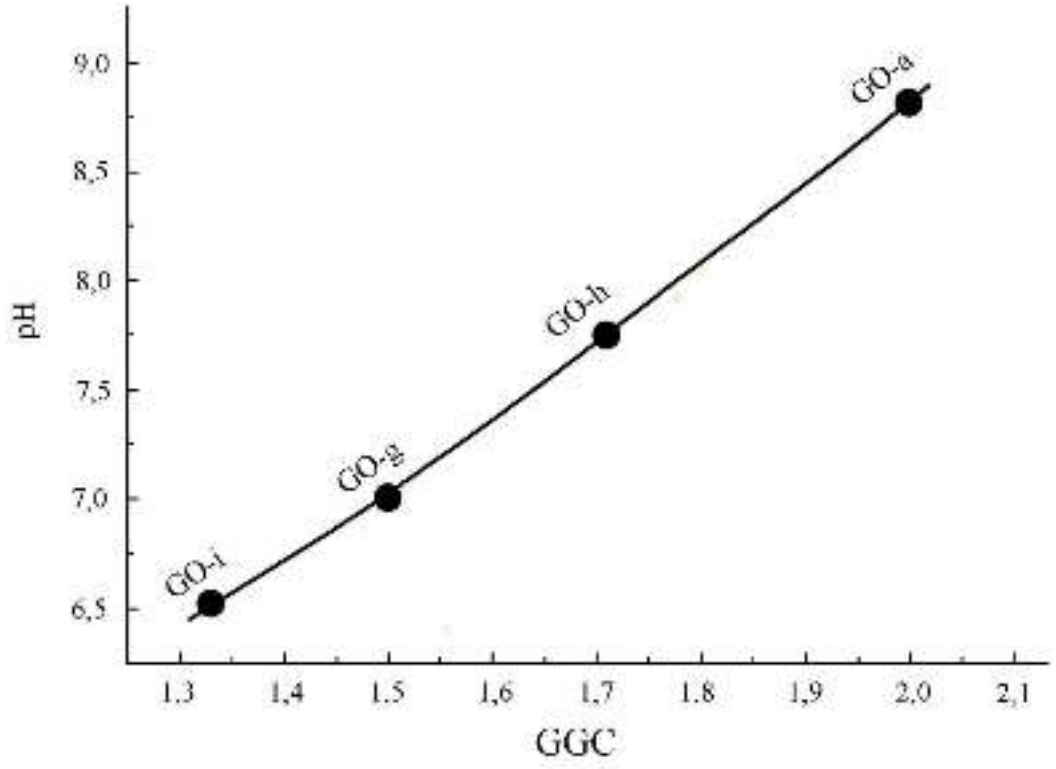


Рисунок 3.18 – Значение насыщения pH растворителя (методика *E*) в зависимости от GGC стекол, не содержащих диоксид кремния

Рисунок 3.19 иллюстрирует зависимость скорости растворения от параметра GGC для растворителя, представляющего собой 10 мол. % раствор лимонной кислоты. Видно, что эта зависимость является линейной, что удобно для синтеза стекол с заданной растворимостью.

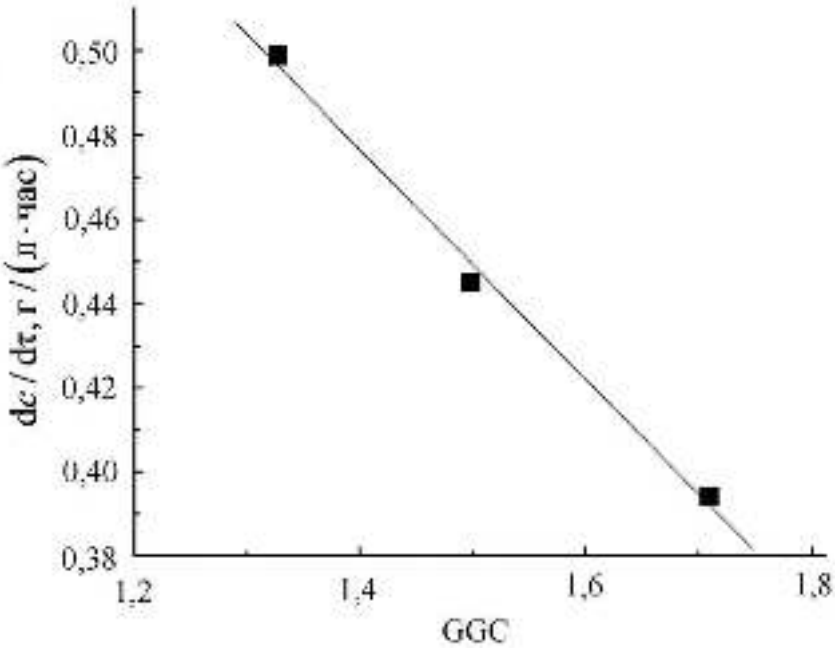


Рисунок 3.19 – Скорость растворения стекол без диоксида кремния в зависимости от GGC при следующих условиях растворения: размер образцов стекла – 25×15×7 мм^3; растворитель – 2 мол. % раствор лимонной кислоты; температура 35 °С; время – 150 час

На основании экспериментов по иммобилизации бактерий было установлено, что наилучшими стеклами для легирования микроэлементами являются стекла GOg и Goh. Влияние растворения этих стекол на pH растворителя и исследование их растворимости в воде и в водном растворе лимонной кислоты проведены с помощью вышеописанных методик. Полученные результаты приведены на рисунках 3.20 и 3.21.

Как видно из рисунка 3.21 введение микроэлементов в стекло не вызывает существенных изменений pH, что делает возможным варьирование состава добавок микроэлементов без существенных изменений свойств удобрения..

Известно, что крайней степенью химической неоднородности стекла является двухфазная структура, возникающая в результате фазового распада в расплаве (стабильная ликвация) или при дополнительных термообработках стекол при тем-

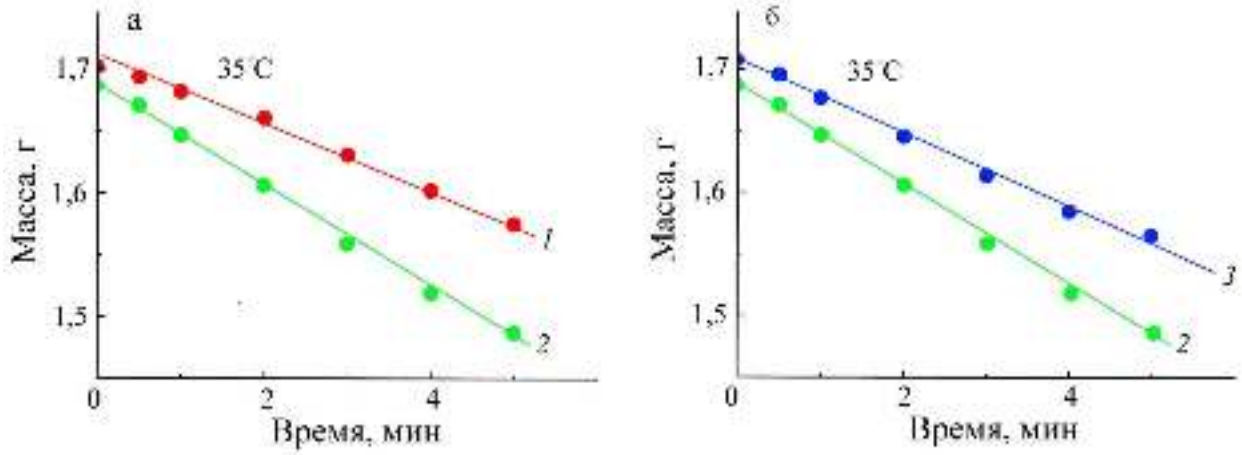


Рисунок 3.20 – Кинетика растворения стекла GOg по сравнению со стеклом GOi с уменьшенным содержанием P_2O_5 (а) и по сравнению со стеклом GOg-1, имеющим тот же состав, но содержащим добавки микроэлементов (б):

1 – GOi; *2* – GOg; *3* – GOg-1

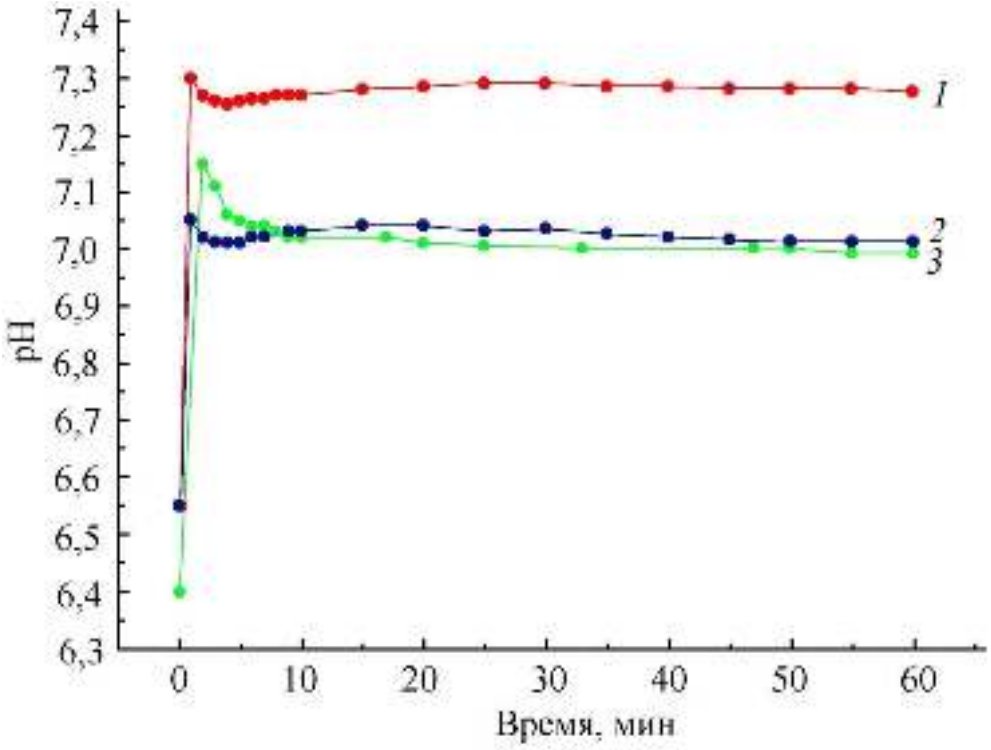


Рисунок 3.21 – Влияние легирования стекла GOg микроэлементами на pH растворителя (методика *E*):

1 – GOg-1; *2* – GOg-2; *3* – GOg

пературах выше температуры стеклования, ниже температуры ликвидуса (подликвидусная несмешиваемость или метастабильная ликвация), что приводит к образованию стекол, состоящих из двух стеклообразных фаз. В случае исследуемых фосфатных стекол ликвационный фазовый распад наблюдается при введении в систему диоксида кремния. Проведенный РФА всех двухфазных стекол семейства GOx и осадков, образовавшихся при растворении стекла показал, что как стекла, так и осадки были практически аморфными лишь со следами кристаллических фаз, которые были слишком малы для их идентификации. Результаты проведенного исследования подтвердили предположение, что введение в базовый состав стекол семейства GOx, в частности стекол GOg, GOh и GOi, диоксида кремния сужает область стеклообразования и приводит к появлению области несмешиваемости, когда содержание диоксида кремния превышает ~ 3 мол. %. Было установлено, что двухфазная структура стекол влияет на кинетику растворения. При исследовании кинетики растворения образцы стекол размером ~ 20×15×8 мм^3 растворялись при комнатной температуре в трех различных растворителях: дистиллированной воде, 2 мол. % и 10 мол.% водных растворах лимонной кислоты. Потери массы образцов в минуту, т.е. скорость растворения, измерялись после высушивания образца до момента, когда его масса переставала меняться. На рисунке 3.22 приведены результаты экспериментов со стеклом GOg. Как видно из рисунка, малые добавки диоксида кремния, введение которых в стекло не приводит к образованию второй фазы, способствует уменьшению скорости растворения. Однако, как только стекло становится двухфазным, его растворимость падает при одновременном росте скорости растворения. Это можно объяснить только тем, что выделяющаяся фаза включает большую часть диоксида кремния, а она нерастворима. Таким образом, проведенные эксперименты дали общую информацию о структуре двухфазных стекол, что позволило определить диапазон концентраций диоксида кремния, при которых не образуются нежелательные нерастворимые фазы.

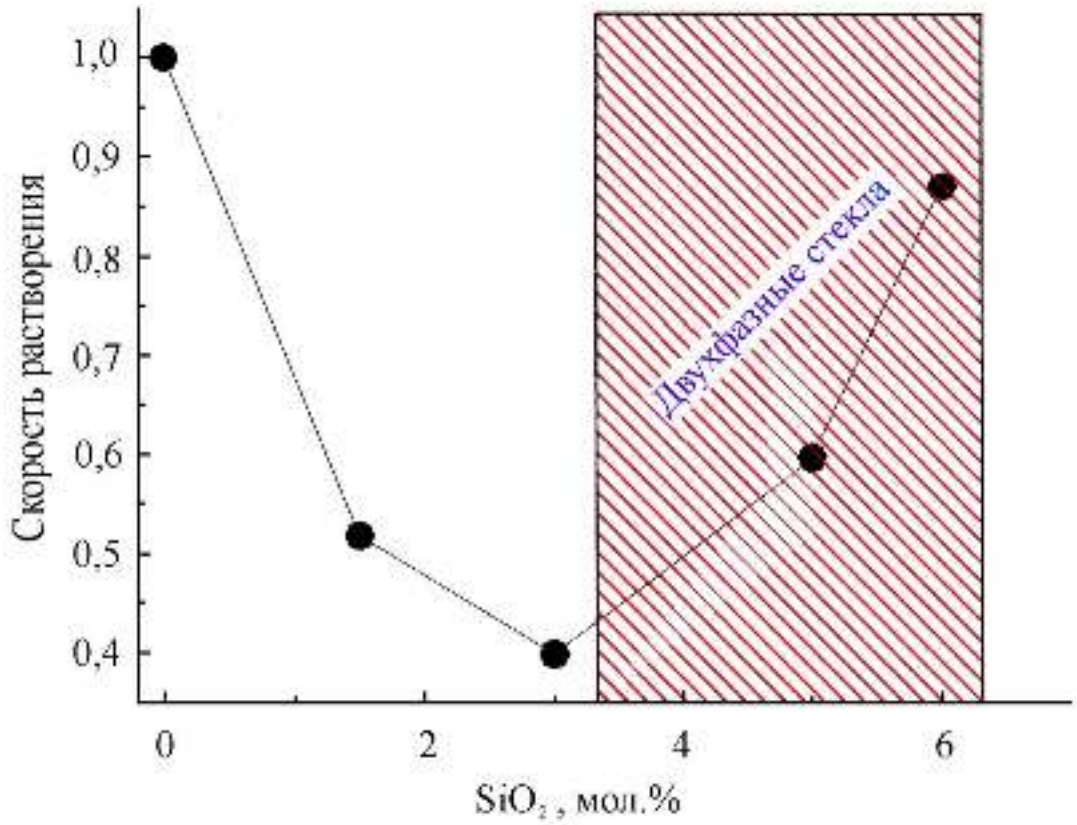


Рисунок 3.22 – Нормированная зависимость скорости растворения стекла GOg в воде от концентрации добавленного диоксида кремния

Для получения предварительной информации о размерах включений второй (нерастворимой) фазы была изучена вязкость двухфазного стекла GOl (рисунок 3.23). Из-за присутствия второй фазы (предположительно обогащенной диоксидом кремния и, следовательно, более тугоплавкой), можно было ожидать, что вязкость этого стекла не подчиняется ньютоновскому закону, поскольку такой стеклообразный материал с реологической точки зрения может рассматриваться как бингамово тело (ньютоновская жидкость, наполненная твердыми частицами). Отклонения от ньютоновского закона зависят от размера и концентрации твердых включений (в нашем случае, это тугоплавкая фаза), наполняющих ньютоновскую жидкость (в нашем случае это основная фаза, обедненная диоксидом кремния).

Из рисунка 3.23 следует, что вязкость двухфазного стекла GOl подчиняется закону Ньютона и, следовательно, можно предположить, что размер включений второй фазы довольно мал.

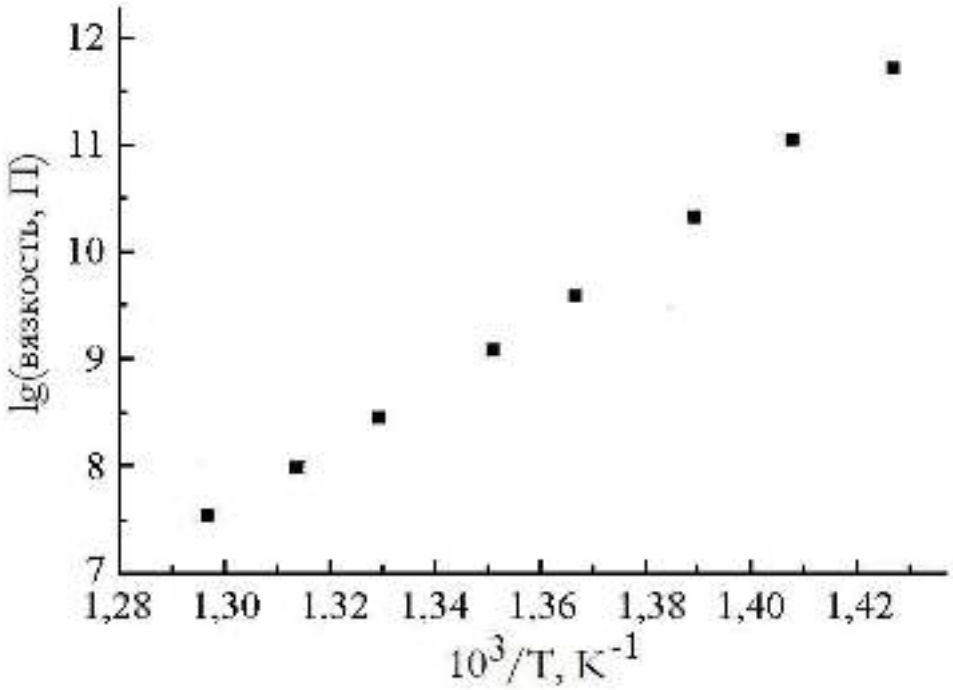


Рисунок 3.23 – Зависимость вязкости стекла GOl от температуры

Все вышесказанное было подтверждено данными электронномикроскопического исследования и дисперсионного рентгеновского микроанализа одного из опалесцирующих составов стекол – GOl (на электронномикроскопических снимках отмечен как образец 3).

Как видно из рисунков 3.24 – 3.29, исследуемое стекло характеризуется ярко выраженной ликвационной структурой.

На рисунках 3.25 – 3.28 крестами отмечено место снятия спектров дисперсионного рентгеновского микроанализа. Таким образом, спектры 1 и 3 характеризуют выделяющуюся фазу с предположительно большим содержанием диоксида кремния, а спектры 2 и 4 – основную фазу стекла.

Нормализованный элементный состав поверхности стекла GOl, полученный методом дисперсионного рентгеновского микроанализа, подтверждает обогащение выделившейся фазы кремнием (таблица 3.5).

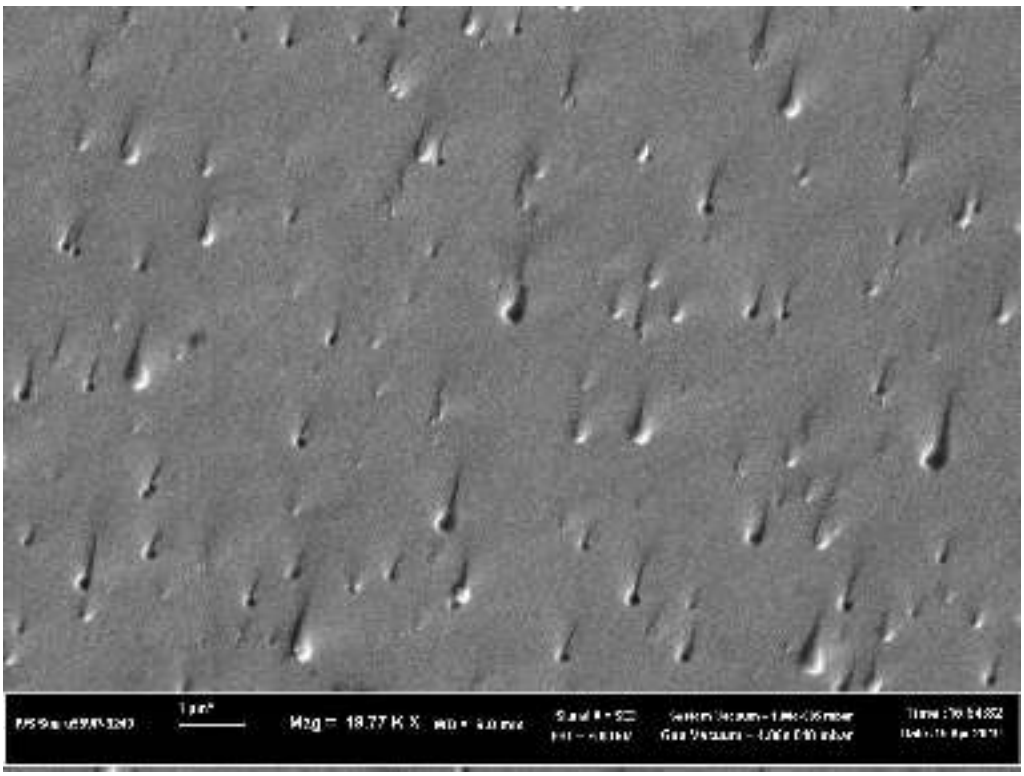


Рисунок 3.24 – Электронный снимок образца стекла GOl

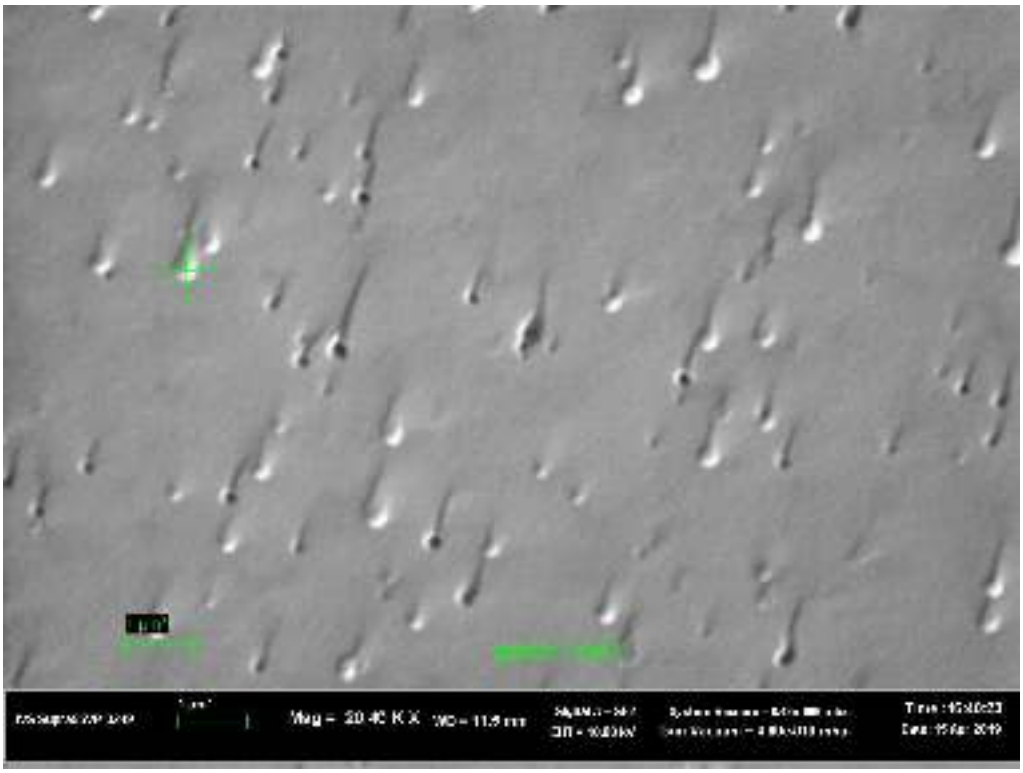


Рисунок 3.25 – Электронный снимок образца стекла GOl.
Крестом отмечено место снятия спектра 1.

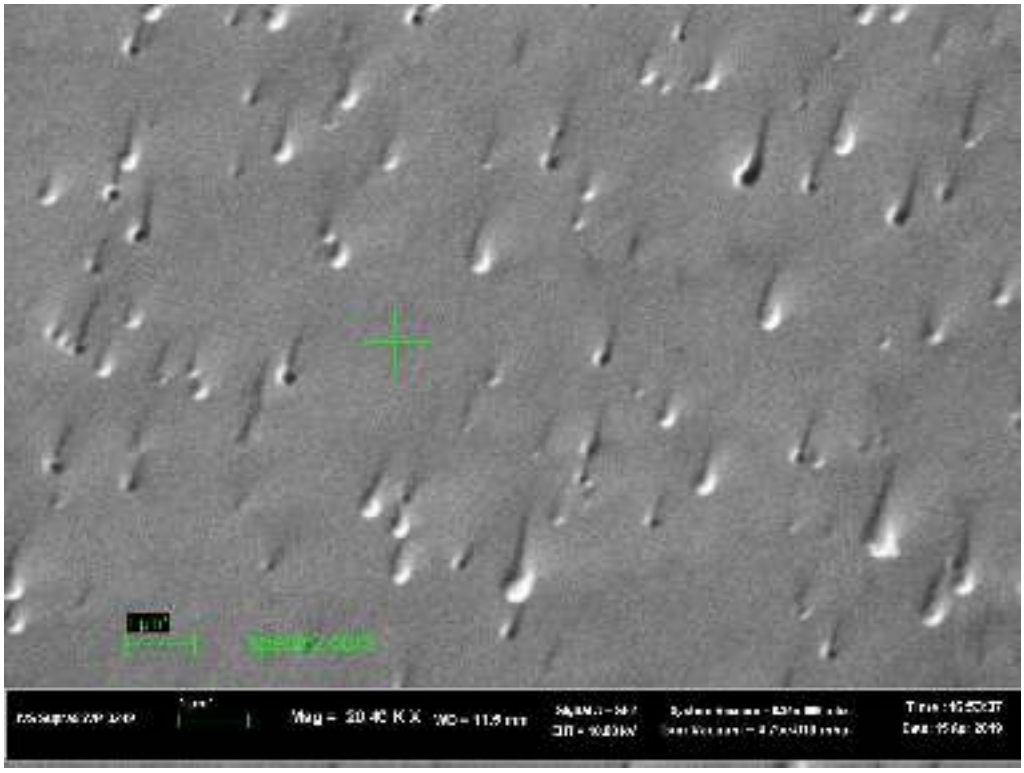


Рисунок 3.26 – Электронный снимок образца стекла GOl.
Крестом отмечено место снятия спектра 2.

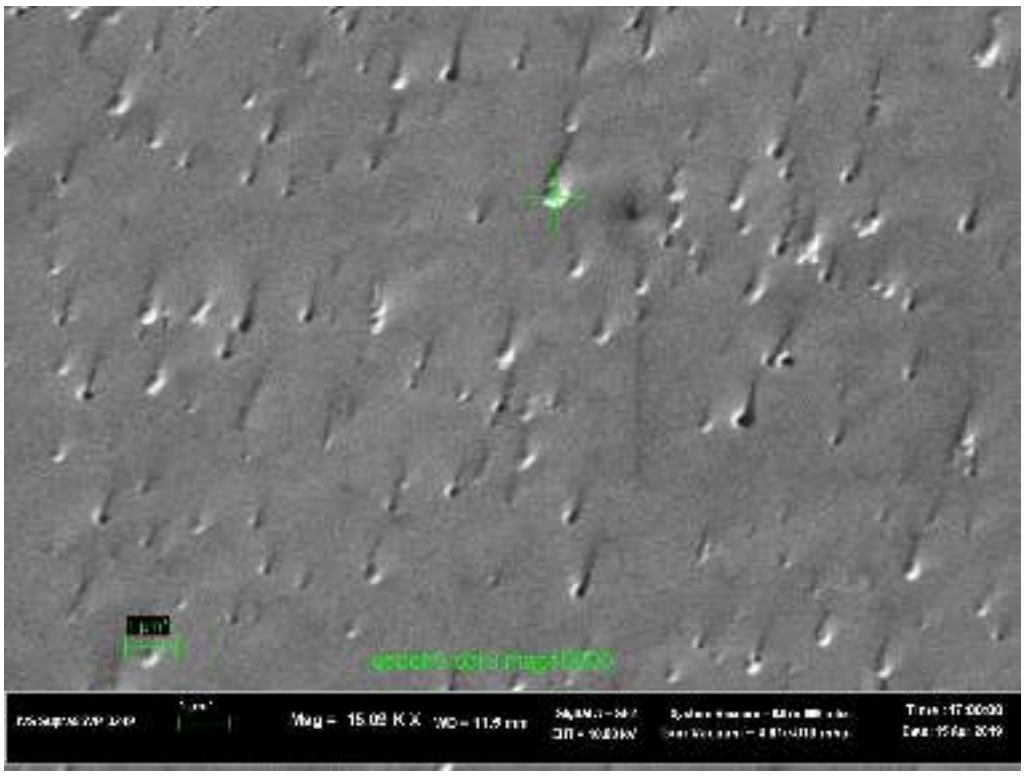


Рисунок 3.27 – Электронный снимок образца стекла GOl.
Крестом отмечено место снятия спектра 3.

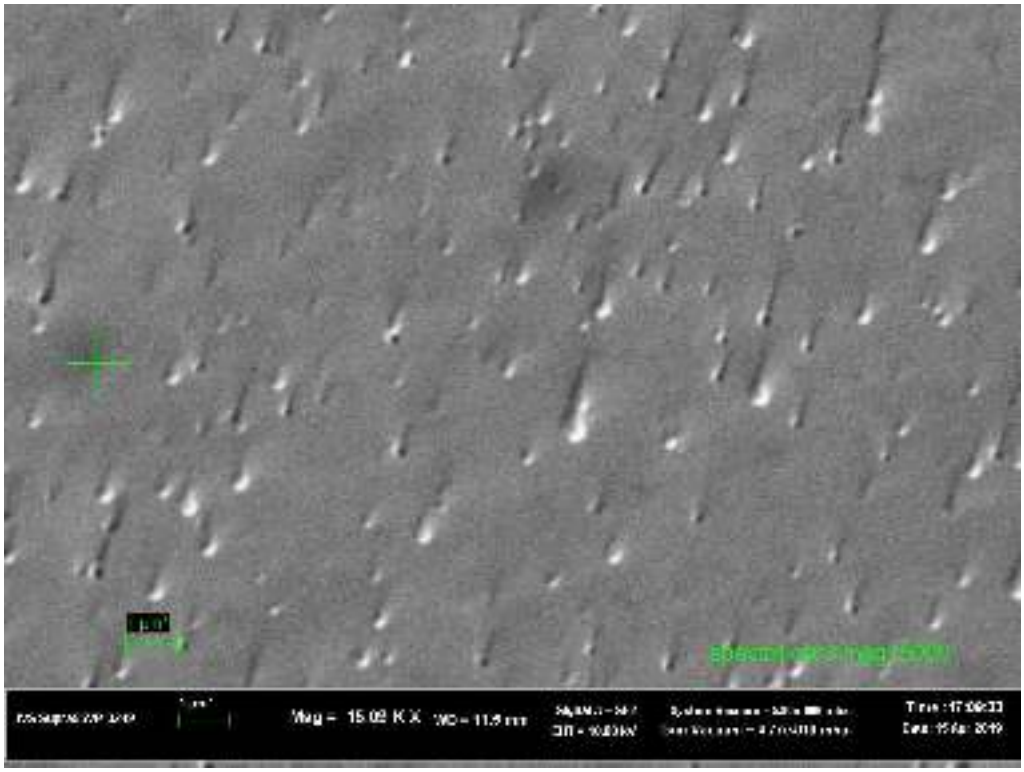


Рисунок 3.28 – Электронный снимок образца стекла GOl.
Крестом отмечено место снятия спектра 4.

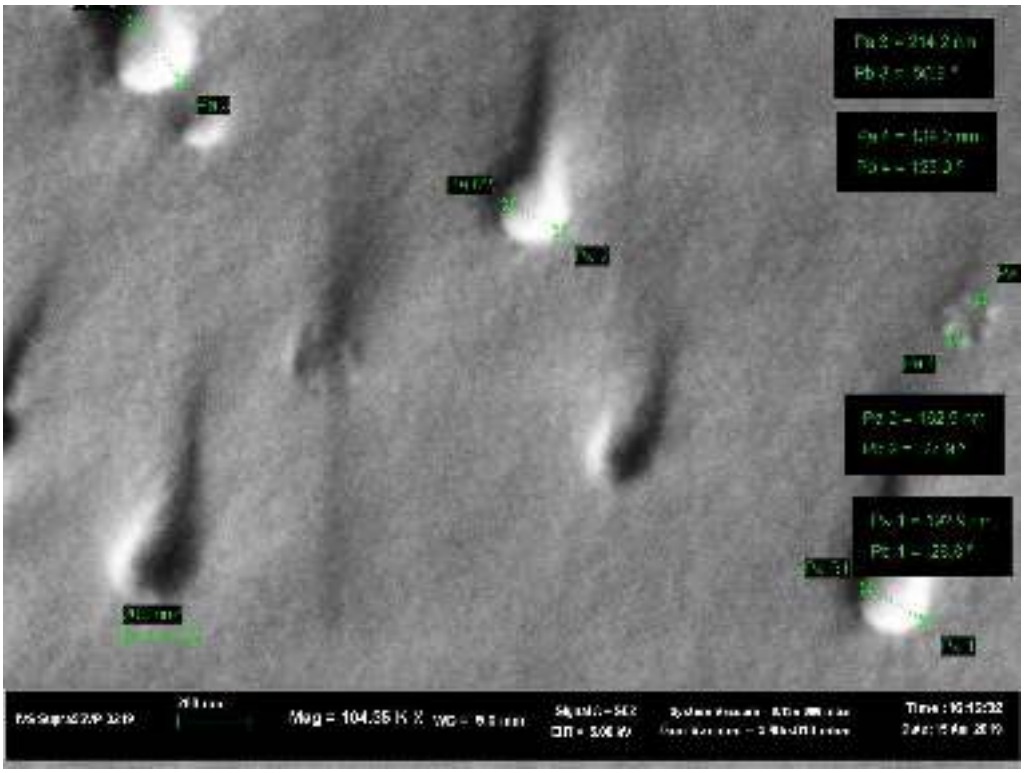


Рисунок 3.29 – Электронный снимок образца стекла GOl
с размерами включений

Таблица 3.5 – Нормализованный элементный состав поверхности стекла GOl по данным дисперсионного рентгеновского микроанализа

Спектр	Элементный состав поверхности, % по массе									Итого, % по массе
	C	O	Mg	Si	P	K	Ca	Zn	W	
1	51,16	25,29	0,94	3,25	12,18	2,68	3,11	0.00	1,39	100,00
2	39,90	23,59	1,34	0,68	20,29	6,88	5,60	0,16	1,54	100,00
3	47,01	26,99	0,92	4,95	10,77	4.17	3,03	0,00	2,17	100,00
4	41,89	23,11	1,34	0,85	18,79	6,74	5,46	0,11	1,72	100,00

Действительно, среднее содержание кремния в выделившейся фазе составляет 4,1 мас. %, в то время как в основной фазе оно составляет 0,765 мас. %.

Электронномикроскопическое исследование подтвердило и тот факт, что размеры выделившейся фазы крайне малы и не превышают 215 нм (рисунок 3.28).

Зависимость величины насыщения pH растворителя, определенного с помощью методики *E*, от GGC приведена на рисунке 3.30. Сплошная линия образована экспериментальными точками, полученными при исследовании стекол, не содержащих диоксид кремния (рисунок 3.18). Пунктирные линии (ветви), отходящие от сплошной, соответствуют стеклам, содержащим диоксид кремния, при этом относительное содержание всех остальных основных компонентов стекла в пределах каждой ветви остается неизменным, и увеличение GGC формально является результатом увеличения содержания диоксида кремния.

Эти ветви описывают экспериментальные точки, полученные для стекол GOi, GOg и GOh, легированных диоксидом кремния в различной степени. Заштрихованная область соответствует двухфазным (опалесцирующим) стеклам. Из рисунка следует, что первые дозы диоксида кремния, если они не приводят к опалесценции стекла, уменьшают pH растворителя, несмотря на увеличение GGC. Однако следующие дозы диоксида кремния стимулируют фазовый распад стекла, и образова-

ние двухфазных стекол увеличивает pH растворителя (качественно методика *L* дает такие же результаты).

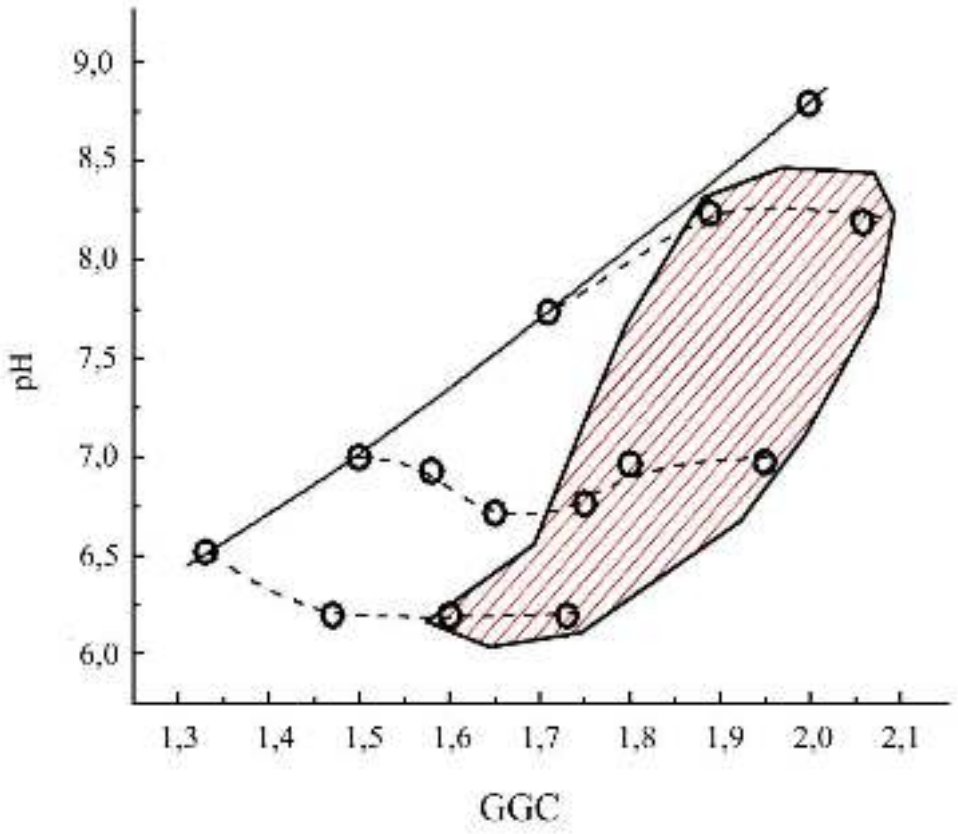


Рисунок 3.30 – Уровень насыщения pH растворителя, определенный с помощью методики *E*, в зависимости от GGC

Таким образом, увеличение pH растворителя при увеличении GGC в области несмешиваемости стекол (заштрихованная область на рисунке 3.22) объясняется тем, что в двухфазном стекле одна из фаз включает основную часть диоксида кремния и, следовательно, растворимая составляющая стекла обеднена диоксидом кремния, что и приводит к увеличению скорости растворения.

С учетом всего рассмотренного выше, а также того факта, что 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 3.31 (заштрихована) на схеме тройной диаграммы $Me_2^+O - Me^{2+}O - P_2O_5$. В результате этих

исследований и изучения влияния микродобавок на свойства базисных стекол, в частности, было установлено, что растворение растет с ростом содержания фосфора и уменьшается с увеличением содержания в стекле микроэлементов. На основании этих исследований нами были разработаны составы для использования в качестве неорганических удобрений пролонгированного действия, содержащие (в масс. %): P_2O_5 48 – 55 %, K_2O 14 – 25 %, CaO 8 – 14 %, MgO 4 – 12 % и 3 – 5 % микродобавок, включающих следующие десять элементов: Si, B, S, Fe, Co, Mo, Zn, Cu, Mn, Se [38].

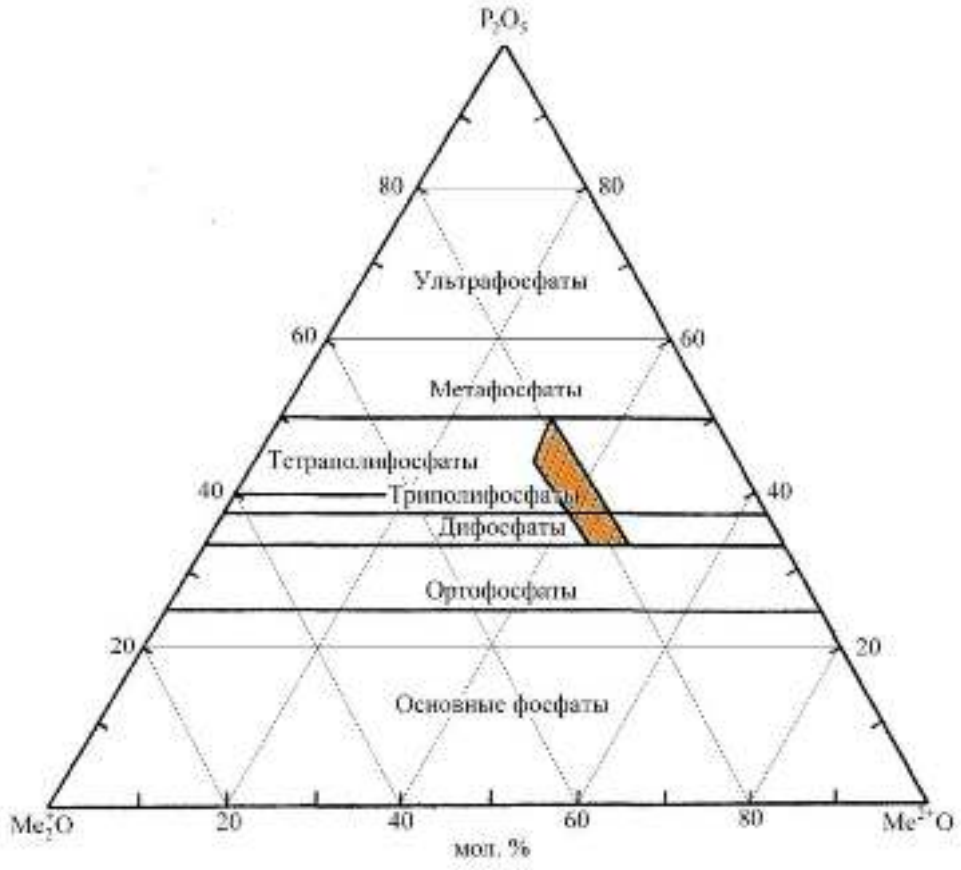


Рисунок 3.31 – Область разработанных составов базисной системы K_2O – (Mg,Ca)O – P_2O_5 (мол. %) (заштрихована) на схеме тройной диаграммы $Me_2^+O - Me^{2+}O - P_2O_5$

Стекло AVA, синтезированное как в лабораторных, так и в промышленных условиях (см. раздел 5.1), рентгеноаморфно (рисунок 3.32) и по данным электронномикроскопического исследования (рисунок 3.33) не содержит никаких включений.

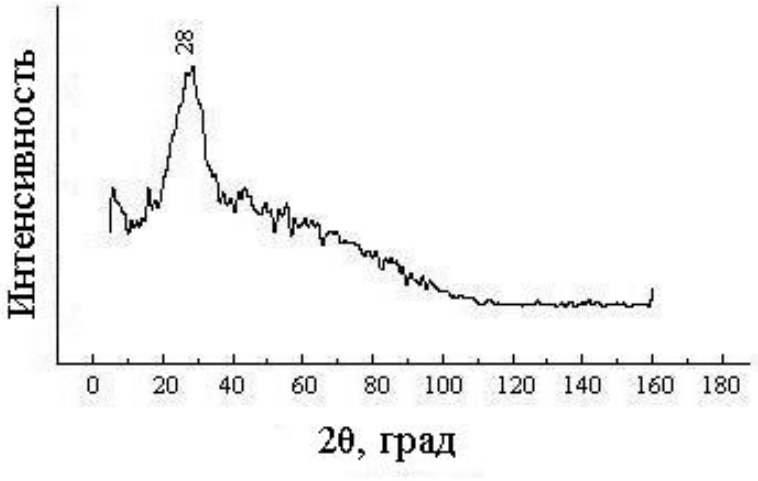


Рисунок 3.32 – Рентгенограмма стекла AVA

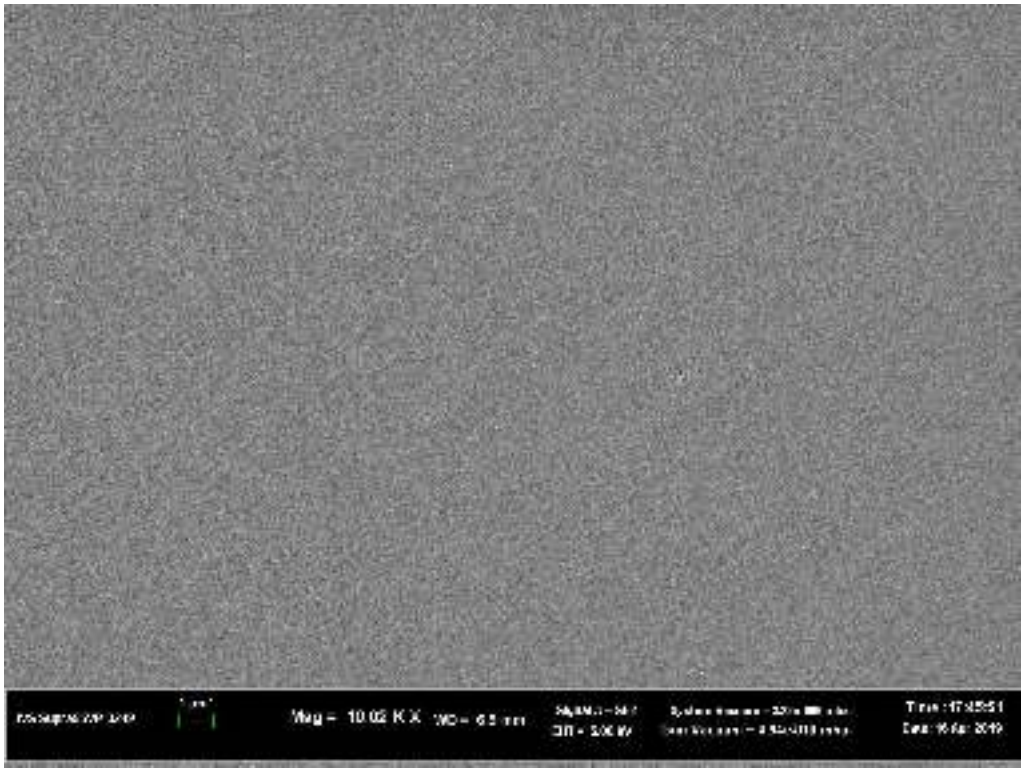


Рисунок 3.33 – Электронный снимок стекла AVA

Для стекла AVA был снят Фурье-ИК-спектр пропускания (рисунок 3.34). Для более строгого отнесения полос нами было учтено, что А.А. Пронкин [164] на основании теории химически микронеоднородного строения стекла Р.Л. Мюллера [117; 118] показал, что в щелочных фосфатных стеклах, в первую очередь, образуются щелочнофосфатные с.х.е. Поэтому методом сверхбыстрой закалки были

синтезированы стекла в системе $K_2O - P_2O_5$ в широком диапазоне изменения составов – с молярным отношением $\left(R = K_2O / P_2O_5\right)$ от 0,9 до 2 и сняты для них Фурье-ИК-спектры пропускания (рисунок 3.35) [65].

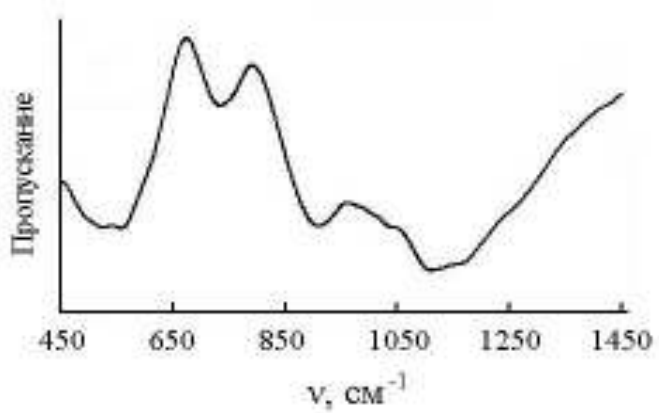


Рисунок 3.34 – Фурье-ИК-спектр пропускания стекла AVA

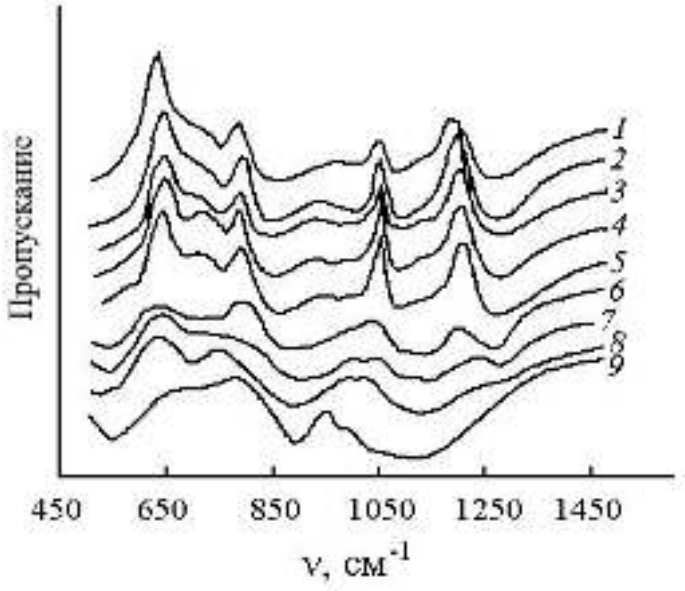


Рисунок 3.35 – Фурье-ИК-спектры стекол системы $K_2O - P_2O_5$.
R: 1 – 0,91; 2 – 1,0; 3 – 1,005; 4 – 1,05; 5 – 1,1; 6 – 1,3; 7 – 1,34:
8 – 1,667; 9 – 2,0

Как видно из рисунка 3.35, молярное отношение *R,* определяющее степень полимеризации фосфатного аниона, оказывает наибольшее влияние на интенсивность полос Фурье-ИК-спектров. Это проявляется в уменьшении интенсивности полос соответствующих колебаниям срединных групп 1260 – 1275 см$^{-1}$ $\left(\nu_{as}PO_2\right)$,

1080 – 1100 см$^{-1}$ $(\nu_s PO_2)$, 760 – 770 см$^{-1}$ $(\nu_{as} POP)$, и в увеличении интенсивности полос, соответствующих колебаниям концевых групп фосфатного аниона 1140 – 1160 см$^{-1}$ $(\nu_{as} PO_3)$, 680 – 700 см$^{-1}$ $(\nu_{as} POP)$. Эти изменения интенсивностей полос согласуются с данными, полученными в работе [57] для стеклообразных конденсированных фосфатов щелочных металлов с $R < 1{,}5$. Однако ИК-спектры области высокощелочных составов исследуемой системы имеют характерные особенности. Перераспределение интенсивностей между низковолновой 760 – 770 см$^{-1}$ и высоковолновой 680 – 700 см$^{-1}$ составляющими полосы валентных колебаний связей $P-O-P$ при изменении степени полимеризации и исчезновение пика 760 – 770 см$^{-1}$ при $R > 1{,}666$ $(K_5P_3O_{10})$ – результат сочетания мета- и дифосфатов калия. Эти результаты позволяют сделать предположение о соответствии этих частот колебаниям связей срединных и концевых групп соответственно. При переходе к дифосфату в спектрах стекол (рисунок 3.35, спектр 9) исчезают полосы 1260 – 1275 см$^{-1}$ $(\nu_{as} PO_2)$ и 1080 – 1100 см$^{-1}$ $(\nu_s PO_2)$, соответствующие колебаниям срединных групп.

Рассмотрение Фурье-ИК-спектра стекла AVA (рисунок 3.34) с учетом изложенного выше анализа для стекол системы $K_2O-P_2O_5$ говорит в пользу того, что в стекле AVA содержится смесь мета- и дифосфатов, т.е. формы, наиболее усвояемые растениями.

Физические характеристики стеклообразного удобрения AVA: плотность – 2,7 г/см^3; при $T < 700$ K – твердое вещество; температура размягчения – 730 – 760 K; коэффициент преломления – 1,48 – 1,56.

Для полученных стекол степень перехода P_2O_5 в лимоннорастворимую форму $K_{лим} = 73$ %, а в ацетатрастворимую форму (нейтральный раствор ацетата аммония) – $K_{ац} = 59{,}8$ %. Таким образом, как и ПФМУ, наши стекла являются лимонно- и цитраторастворимыми, но содержание $P_2O_{5усв}$ у них значительно выше, чем у ПФМУ.

Особые физико-химические параметры представленного удобрения обеспечивают их медленное поверхностное растворение в почве с последовательным высвобождением химических компонентов, питающих растения. Скорость растворения возрастает с увеличением температуры и влажности почвы, т.е. совпадает с периодами активного роста растений, когда потребность в дополнительных питательных веществах максимальна. Однако средняя скорость растворения гранул остается примерно постоянной в течение всего срока действия удобрений, обеспечивая равномерную подкормку растений вплоть до полного растворения гранул. Использование разработанного удобрения в виде гранул стекла препятствует их выветриванию, а физико-химические свойства гранул исключают возможность их быстрого вымывания. Это уменьшает средние потери с существующих 50 % для традиционных поликристаллических удобрений до 5 % и создает более благоприятную экологическую обстановку [85; 266].

Гранулы удобрения AVA прозрачны, окрашены в синий цвет. Во влажной атмосфере покрываются белой пленкой продуктов гидролиза. Высокотемпературный синтез обеспечивает предельную окисляемость компонентов и полную полимеризацию структуры.

Продуктами гидролиза являются кислые фосфаты, обеспечивающие буферное действие.

В органических растворителях и масле удобрение AVA нерастворимо. В воде концентрация насыщения 30 – 40 г/л. При понижении температуры скорость растворения уменьшается. Органические примеси отсутствуют вследствие высокотемпературных условий синтеза.

Способность фосфатных стекол эффективно поддерживать жизнь микроорганизмов обеспечивает, в частности, жизнедеятельность азотфиксирующих бактерий, а следовательно, и наличие азота в почве при его отсутствии в составе удобрения. Тем не менее, в ряде случаев потребители считают необходимым наличие азота непосредственно в составе удобрения. В связи с этим нами были проведены лабораторные исследования по созданию таких композиций путем использования

стеклообразных азотсодержащих полимеров [151; 152]. Однако эти исследования ограничились только лабораторными экспериментами и не могут быть использованы в промышленных условиях в связи с практической нереализуемостью получения тех или иных заготовок из стекла [151], либо низкой воспроизводимостью результатов в связи с отсутствием строгих физико-химических закономерностей процессов, связанных с реализацией поставленной задачи [152]. В настоящее время разработана перспективная технология получения азотсодержащих стеклообразных удобрений, являющаяся «ноу-хау» авторов, основанная на сорбции стеклообразных азотсодержащих полимеров пеностеклами AVA, полученными по методике, рассмотренной в работе [258].

При исследовании кинетики растворения нами использовались образцы, имеющие форму тонкой пластины. В процессе их растворения площадь поверхности практически не изменялась, что давало основание предположить нулевой порядок реакции (растворение велось при постоянном интенсивном перемешивании в объеме растворителя 2 л, отношение суммарного объема образцов и объема растворителя составляло 3 : 1000). Действительно результаты, приведенные на рисунках 3.8, 3.9, 3.11, подтверждают, что кинетическое уравнение растворения образцов формы тонкой пластины действительно является кинетическим уравнением нулевого порядка (наблюдается линейный рост потери массы образцов от времени).

В то же время зависимость потерь массы образцов от времени для образцов в форме куба, полукуба и сферы выражается гиперболой (рисунок 3.8), что говорит в пользу первого порядка реакции. Последнее наглядно подтверждается результатами перестраивания данных, приведенных для этих форм на рисунке 3.8, в координаты $\ln\frac{m_0}{m} = f(\tau)$ (m_0 – начальная масса образца; m – его текущая масса в момент времени τ) (рисунок 3.36).

Таким образом, рассмотренная в настоящем разделе модель растворения стекол является, как это уже отмечалось, лишь начальной моделью. Эта модель, несмотря на то, что с ее помощью были разработаны составы стеклообразного

удобрения AVA, не может рассматриваться как основная модель, определяющая характер кинетики растворения.

В данной модели растворение фосфатных стекол рассматривается лишь как процесс гидролитического разрыва мостиковых связей … – P – O – P – O – P – … с внедрением молекул воды и образованием кислотных групп. Эта модель приемлема лишь для образцов формы тонкой полоски, которые не могут иметь практи-

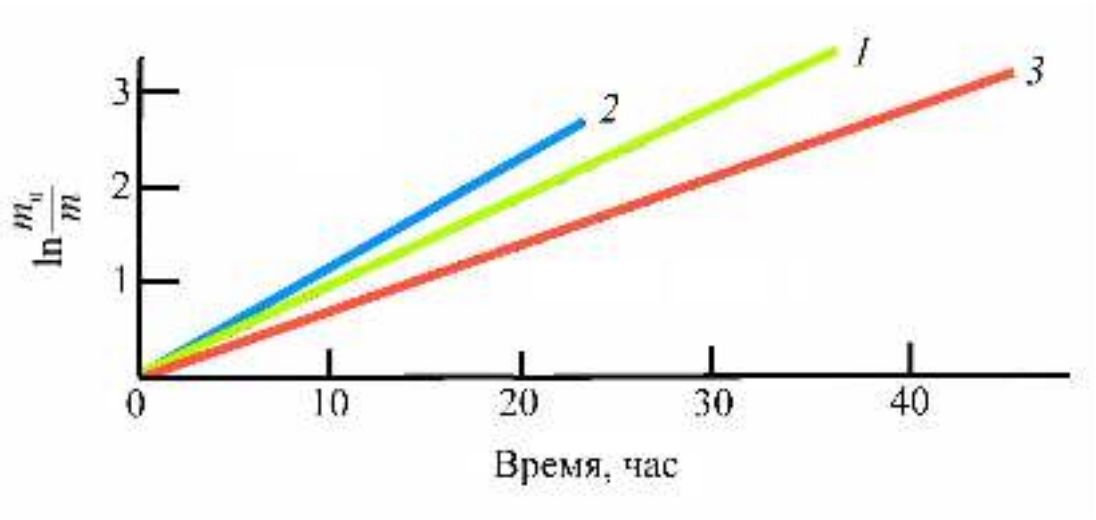


Рисунок 3.36 – Результат моделирования кинетики растворения образцов с различной геометрией:
1 – куб (1×1×1); *2* – полукуб ($2^{1/2}\times2^{1/2}\times0{,}5$); *3* – сфера радиусом $\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}$

ческого значения. Поэтому необходимо было разработать модель растворения стеклообразного удобрения AVA, учитывающую, что растворение протекает по реакции первого порядка, а также принимающую во внимание все факторы, имеющие место в натурных условиях.

3.2 Теоретические основы разработки промышленных технологий получения фосфатных стекол

Стремление обеспечить максимальное нахождение всех компонентов, входящих в состав удобрения, в формах, наиболее усвояемых растениями, привело к тому, что разработанные нами составы стекол находились вблизи границы области стеклообразования. Поэтому даже незначительные отклонения от технологического режима могли привести к кристаллизации стекломассы. Более того, считалось, что высокая летучесть оксида фосфора(V) в процессе варки не позволяла использовать при синтезах в промышленных условиях традиционные для стеклоделия способы подготовки шихты. В этом случае следовало учитывать и летучесть некоторых других составляющих исходных сырьевых материалов, в первую очередь, CO_2 и H_2O, что требовало исследования двойных солей [233].

С учетом отмеченного нами была изучена кинетика термического разложения и определены области существования различных фаз следующих двойных солей: $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Na_2Mg(CO_3)_2$, $K_2Ca(CO_3)_2$ и $K_2Mg(CO_3)_2$.

Проведенные исследования показали (рисунки 3.37, 3.38), что при прокаливании пирссовита $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ до температуры 125 °С происходит обезвоживание, потери массы составляют ≈ 3 %. При дальнейшем повышении температуры до 150 °С наблюдается значительный рост потерь массы при прокаливании, который составляет ≈ 13,5 %. В температурном интервале 150 – 300 °С процесс термического разложения характеризуется одной и той же кинетической кривой, что связано с постоянством потерь массы при прокаливании при данных температурах. При температуре 500 °С рост потерь массы увеличивается на 2 % и остается постоянным в течение всего времени прокаливания. Образуется эвтектическая смесь состава $Na_2Ca(CO_3)_2 + CaO + Na_2CO_3$. Дальнейшее повышение температуры от 500 °С до 800 °С приводит к значительному росту потерь массы ≈ 29 %.

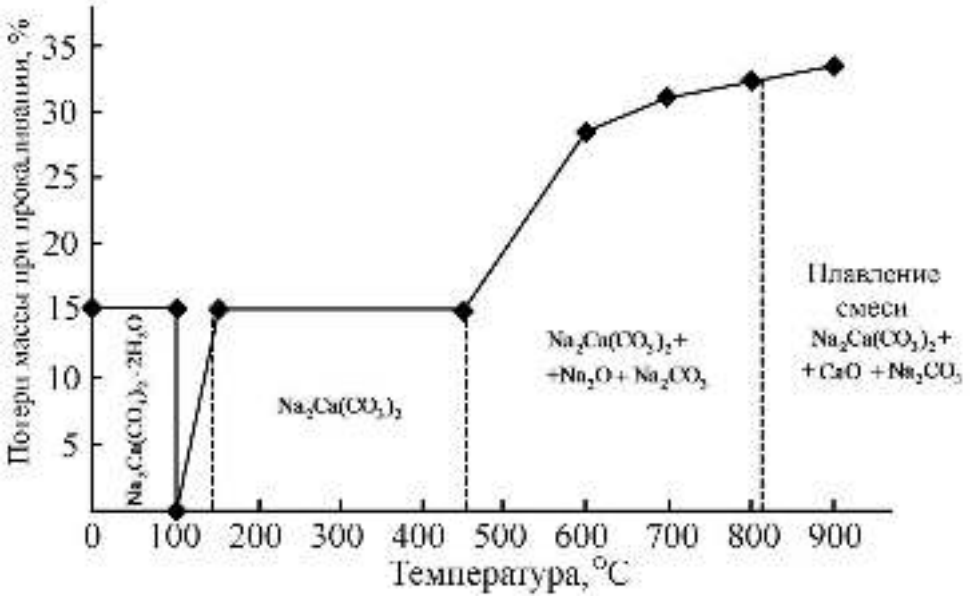


Рисунок 3.37 – Области существования различных фаз перссонита

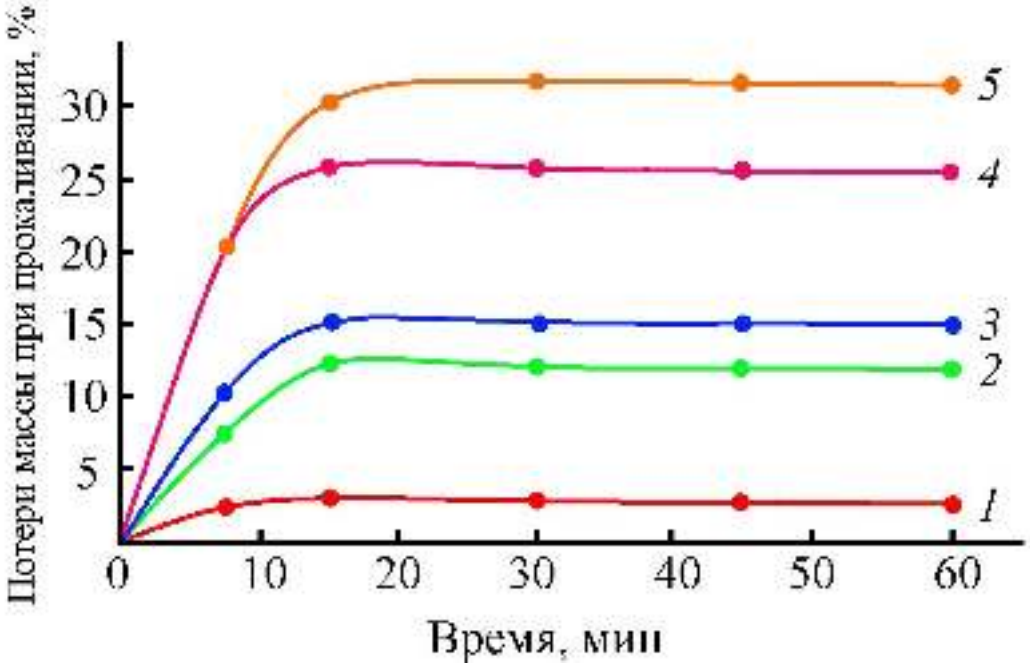


Рисунок 3.38 – Кинетика термического разложения перссонита:

1 – 125 °С; 2 – 150 – 300 °С; 3 – 500 °С; 4 – 700 °С; 5 – 900 °С

Идет дальнейшее разложение $CaCO_3$, увеличивается содержание CaO. При температуре от 800 °С до 900 °С наблюдается плавление образца, потери составляют 32 %, и при температуре ≈ 870 °С начинается плавление Na_2CO_3 и CaO, также имеются следы двойной соли.

Исследование двойной соли $Na_2Mg(CO_3)_2$ (рисунки 3.39, 3.40) показало, что при прокаливании до температуры 300 °С потери массы составляют ≈ 9 %.

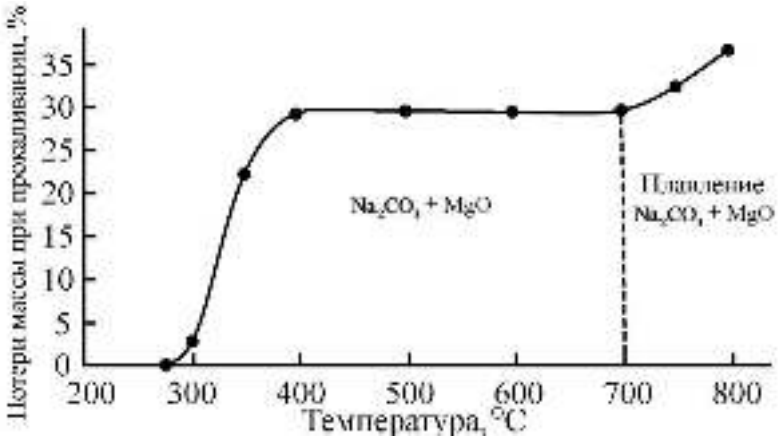


Рисунок 3.39 – Области существования различных фаз двойной соли $Na_2Mg(CO_3)_2$

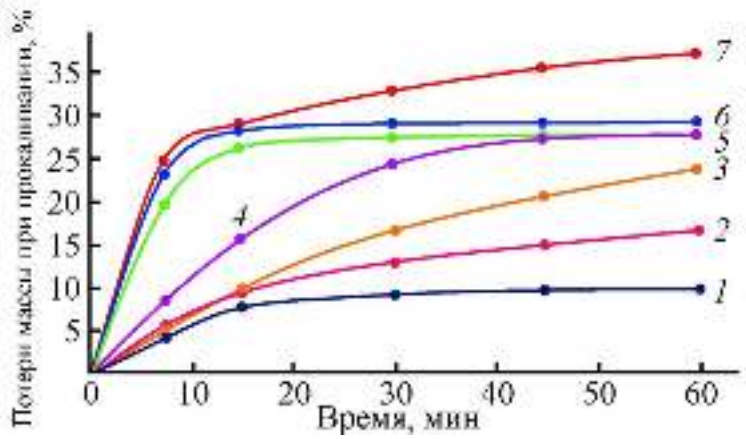


Рисунок 3.40 – Кинетика термического разложения двойной соли $Na_2Mg(CO_3)_2$;

1 – 300 °С; 2 – 350 °С; 3 – 400 °С; 4 – 500 °С; 5 –600 °С; 6 – 700 °С; 7 – 800 °С; 85 °С

При нагревании до 400 °С происходит разложение двойной соли, и потери массы составляют ≈ 6 %. При повышении температуры до 800 °С наблюдается увеличение количества оксида магния, т.е. происходит дальнейшее разложение соли. Потери массы при прокаливании незначительные и составляют около 1 %. Фазовый состав для данной температуры $Na_2CO_3 + MgO$. Дальнейшее повышение температуры до 850 °С приводит к значительному росту потерь массы при прока-

ливании – 36,5 %. При температуре более 700 °С начинается плавление $Na_2CO_3 + MgO$.

Исследование двойной соли $K_2Ca(CO_3)_2$ (рисунки 3.41, 3.42) показало, что при ее прокаливании до температуры 100 °С потери массы составляют 2,6 %. При

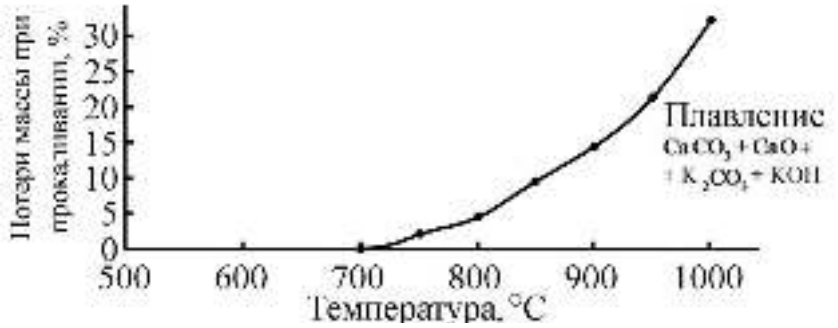


Рисунок 3.41 – Области существования различных фаз двойной соли $K_2Ca(CO_3)_2$

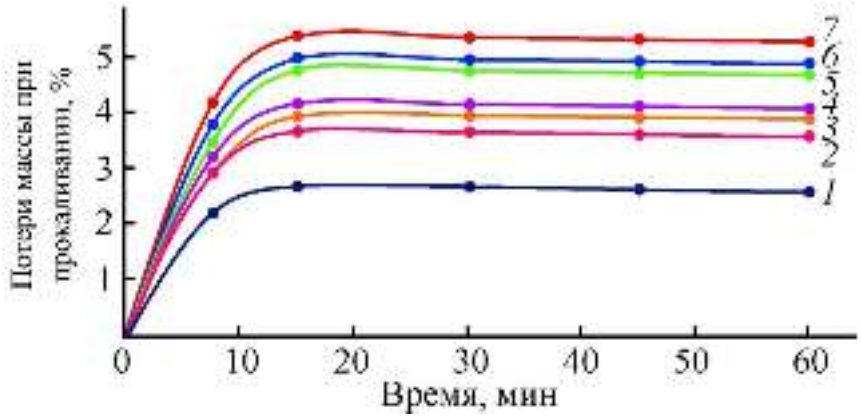


Рисунок 3.42 – Кинетика термического разложения двойной соли $K_2Ca(CO_3)_2$:

1 – 300 °С; 2 – 400 °С; 3 – 500 °С; 4 – 600 °С; 5 – 700 °С; 6 – 800 °С; 7 – 900 °С;

дальнейшем повышении температуры до 200 °С происходит разложение двойной соли на K_2CO_3 и $CaCO_3$, потери массы при прокаливании составляют 3,5 %. При повышении температуры до 300 и 400 °С потери массы увеличились на 0,3 % и 0,5 % соответственно. Нагревание до 500 °С приводит к разложению двойной соли на K_2CO_3, CaO, $CaCO_3$ и KOH. При температуре 600 °С наблюдается увели-

чение содержания CaO, потери массы при прокаливании составляют 5,2 %. При температуре 800 °С потери массы составляют 5,4 %. Дальнейшее повышение температуры приводит к началу плавления двойной соли $K_2Ca(CO_3)_2$.

Исследование двойной соли $K_2Mg(CO_3)_2$ (рисунки 3.43, 3.44) показало, что

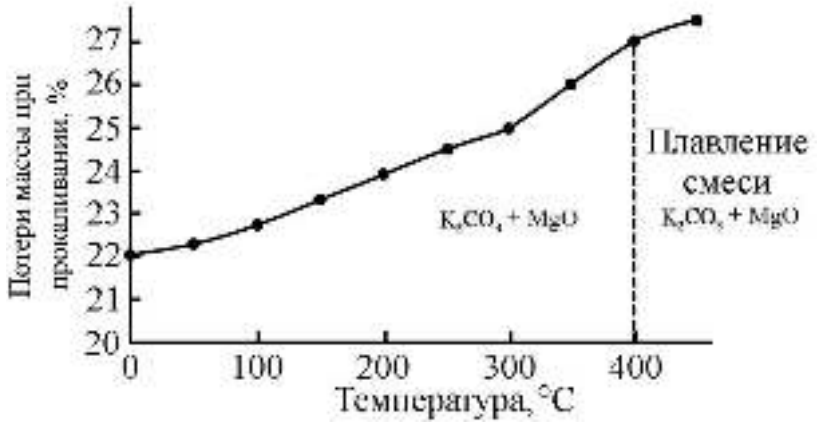


Рисунок 3.43 – Поля устойчивости двойной соли $K_2Mg(CO_3)_2$

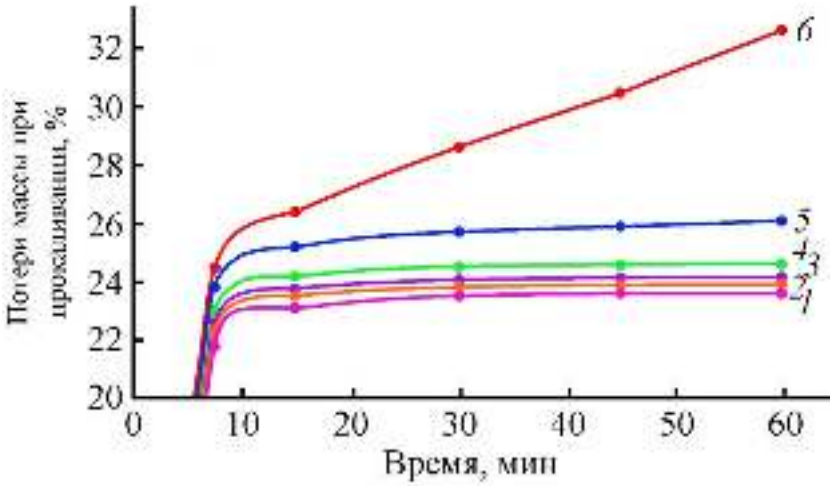


Рисунок 3.44 – Кинетика термического разложения двойной соли $K_2Mg(CO_3)_2$:

1 – 300 °С; 2 – 330 °С; 3 – 400 °С; 4 – 450 °С; 5 – 500 °С; 6 – 550 °С

ее прокаливание до температуры 100 °С приводит к потере массы 23,75 %. При нагревании двойной соли до 200 °С происходит ее разложение. Фазовый состав при этой температуре $K_2CO_3 + MgCO_3$. При повышении температуры до 400 °С

наблюдается увеличение содержания оксида магния, т.е. происходит дальнейшее разложение соли. При температуре 400 °С наблюдается вспучивание и плавление соли.

Рассмотрение кинетических кривых прокаливания и областей существования различных фаз позволяет сделать вывод о том, что при термическом разложении двойных солей имеет место протекание различных процессов: химическое превращение, плавление и др. Протекание этих процессов характеризуется различными значениями потерь массы при прокаливании в зависимости от температуры. Установлено, что оптимальными температурными интервалами для спекания соответствующих солей являются: 200 – 400 °С для $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$; 200 – 300 °С для $Na_2Mg(CO_3)_2$; 700 °С для $K_2Ca(CO_3)_2$ и 400 – 600 °С для $K_2Mg(CO_3)_2$, так как при более высоких температурах происходит разложение и плавление.

Полученные экспериментальные данные позволяют установить оптимальные температуры термической обработки шихты и снизить энергетические затраты при варке стекла.

Одним из приемов улучшение качества стекла является барботирование стекломассы парами воды или водяным паром при тех или иных температурах. Вода является одним из основных компонентов атмосферы. При синтезе стекол она образуется в результате разложения компонентов шихты. Поэтому любое стекло, синтезированное в контакте с окружающей атмосферой, содержит воду в том или ином количестве.

Целью нашего исследования было установление присутствия в образцах стекол (таблица 3.6) воды в виде связанных гидроксильных групп OH^- и молекул H_2O.

Для этого были сняты Фурье-ИК-спектры пропускания стекол, указанных в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Исследованные стекла

Стекло	Описание
AVA	Варка в промышленных условиях (см. раздел 5.1) на шихте «суперфоска»
AVA 1	Перевар порошка AVA при 1000 °C без барботирования
AVA 2	Перевар порошка AVA при 1000 °C, барботирование водяным паром в течение 15 мин
AVA 3	Перевар порошка AVA при 1100 °C, барботирование водяным паром в течение 15 мин
AVA 4	Перевар порошка AVA при 1100 °C, барботирование водяным паром в течение 30 мин

Для оценки относительной интенсивности полосы воды 3433 см$^{-1}$ в качестве внутреннего стандарта была выбрана полоса поглощения 737 см$^{-1}$, связанная с колебаниями мостиковых атомов кислорода в группе $\equiv P-O-P\equiv$, и получены значения отношения оптических плотностей $\left(D_{3433}/D_{737}\right)$ для всех образцов, приведенные в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Значения D_{3433}/D_{737} для исследованных образцов

Стекло	D_{3433}/D_{737}
AVA	0,68
AVA 1	0,55
AVA 2	0,64
AVA 3	0,51
AVA 4	0,60

Никакой выраженной тенденции в значениях D_{3433}/D_{737} не наблюдается.

Фурье-ИК-спектры пропускания образцов представлены на рисунках 3.45 – 3.49.

Из спектров пропускания видно, что для всех образцов AVA видны полосы поглощения молекулярной воды в области 3600 – 3400 см$^{-1}$ и в области 1700 –

1500 см$^{-1}$, тогда как полосы связанных гидроксильных групп и их обертоны не наблюдаются. Однозначно отнести указанные полосы поглощения к присутствующей в образцах воде невозможно, так как спектры записывались относительно воздуха.

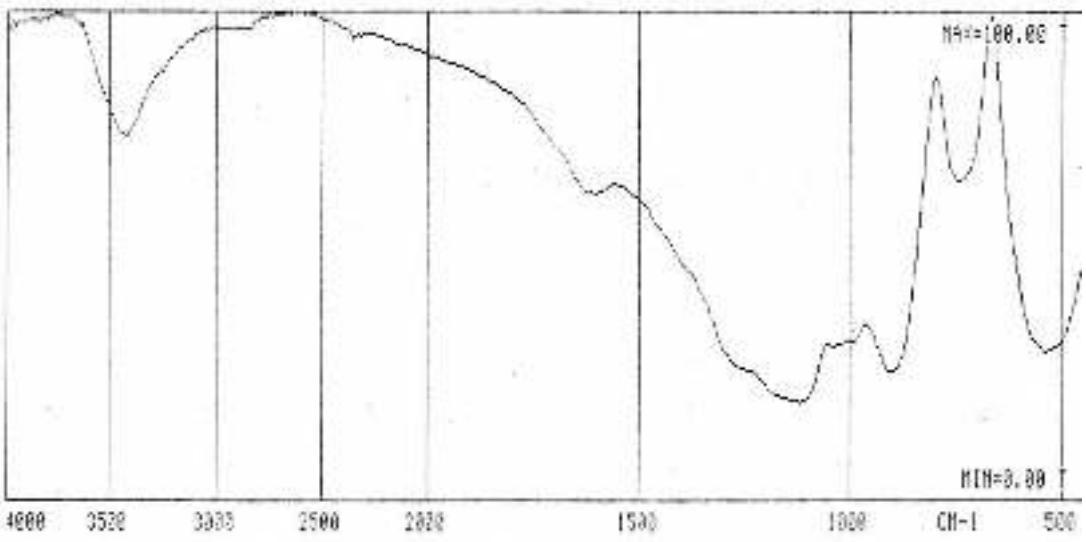


Рис. 3.45 – Фурье-ИК-спектр пропускания стекла AVA

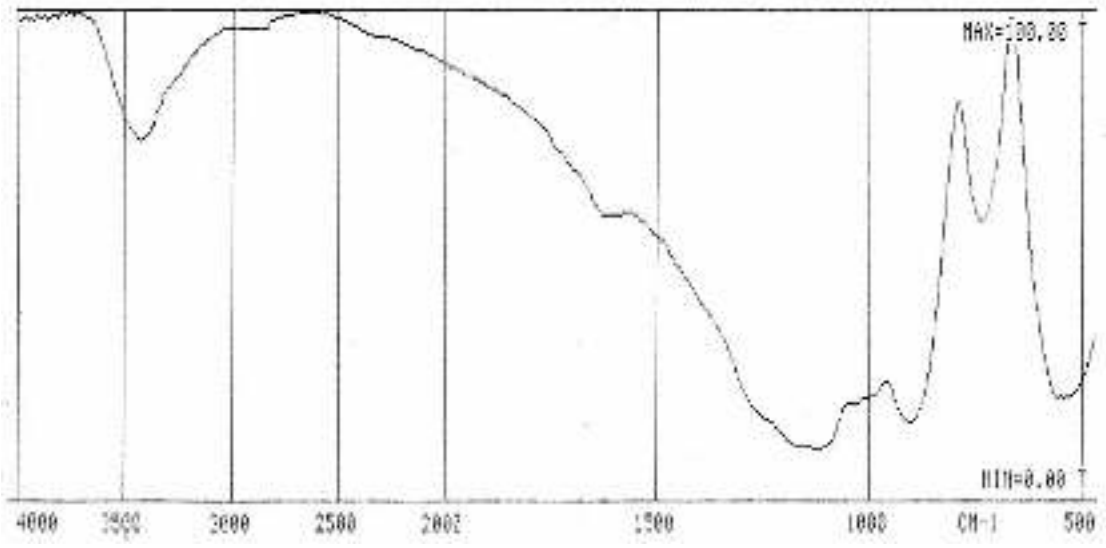


Рис. 3.46 – Фурье-ИК-спектр пропускания стекла AVA 1

Тем не менее, видно, что интенсивность полосы поглощения молекулярной воды в области 3600 – 3400 см$^{-1}$ практически одинакова для всех образцов, т.е. различия в спектрах барботированных и небарботированных образцов не наблюдается.

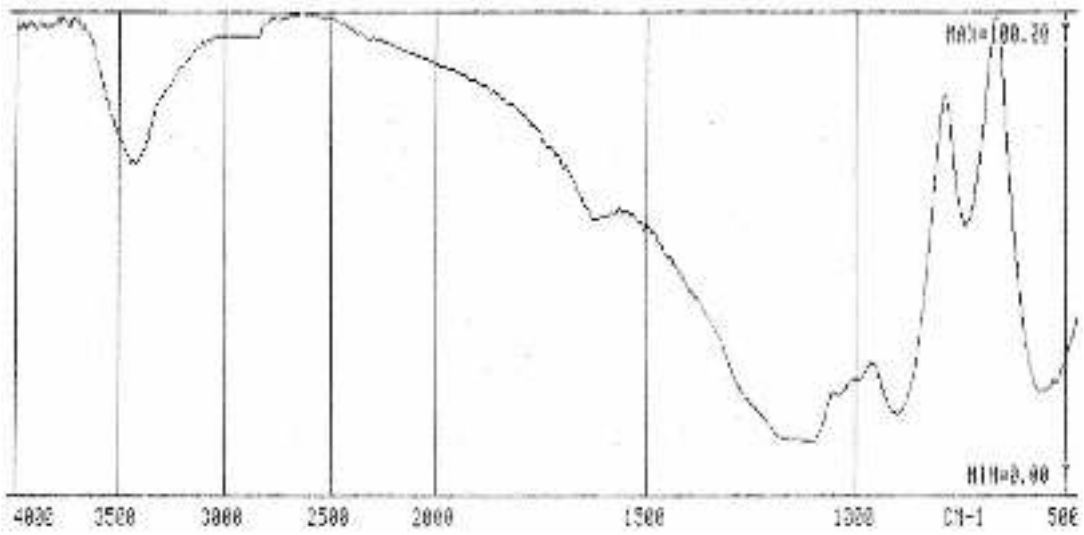


Рис. 3.47 – Фурье-ИК-спектр пропускания стекла AVA 2

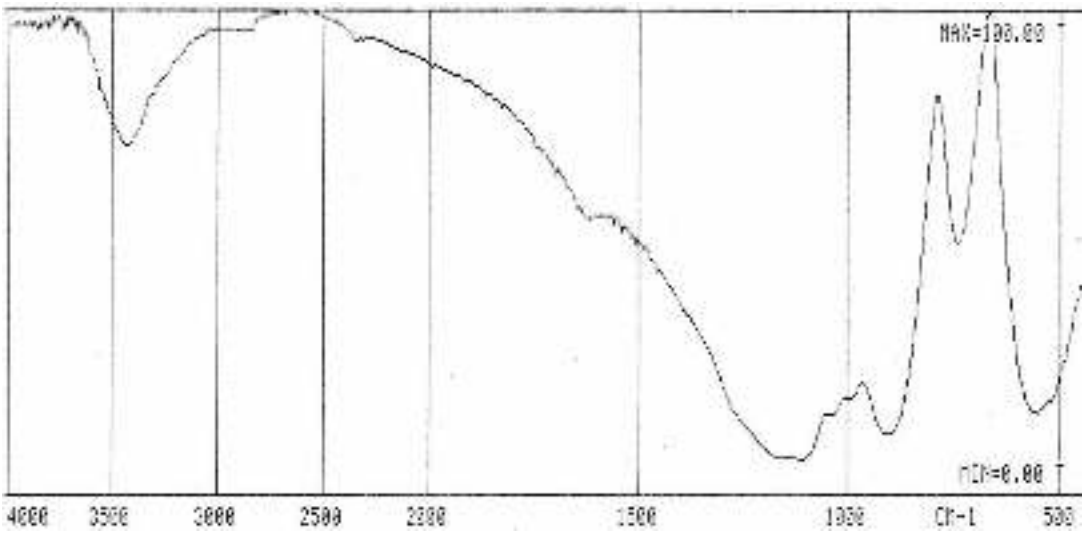


Рис. 3.48 – Фурье-ИК-спектр пропускания стекла AVA 3

На основании Фурье-ИК-спектров можно предположить, что перевар и барботирование не оказывают влияния на содержание воды в образцах.

Этот вывод был косвенно подтвержден с помощью спектроскопии ЯМР протонов образцов AVA – AVA 5. Сигналов ЯМР протонов ни в одном из образцов обнаружено не было, поэтому можно заключить, что количество воды в изучаемых образцах, по крайней мере, не превышает 10^{-5} моль/г, поскольку для регистрации сигнала ЯМР необходимо присутствие в среднем порядка 10^{19} протонов в пробе, помещаемой в датчик ЯМР-спектрометра.

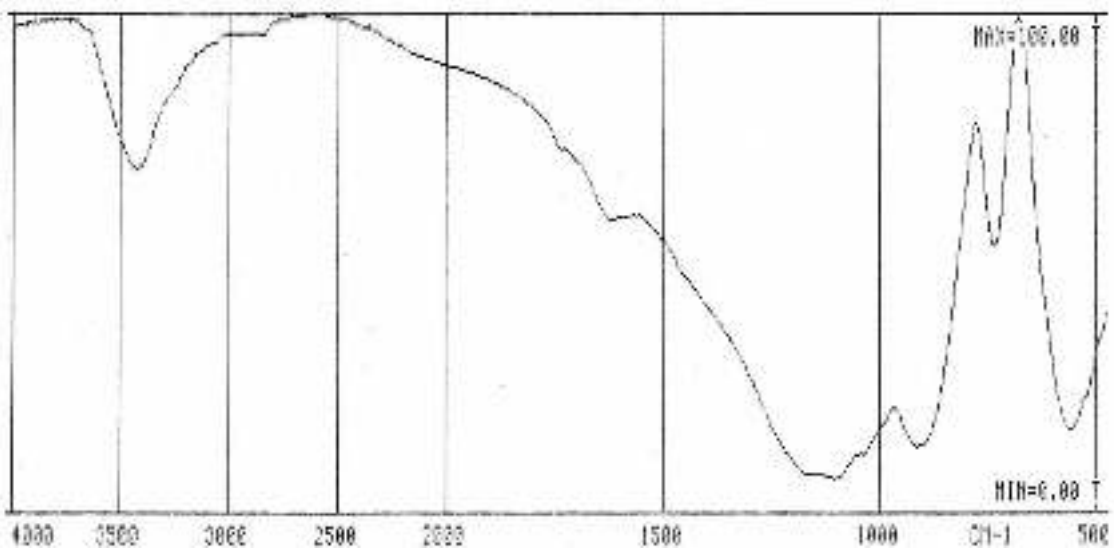


Рис. 3.49 – Фурье-ИК-спектр пропускания стекла AVA 4

Дробление стекломассы осуществлялось на щековых дробилках производства НПК «Механобр-техника» до товарной фракции 6 мм (3 мм по спецзаказу), а получающиеся отходы (фракция ниже 3 мм) подвергались дополнительному измельчению до порошковой фракции размером $\leq$1,25 мм.

Как будет показано в разделе 5.1, в процессе работ на Маловишерском стекольном заводе нами была достигнута возможность грануляции стекломассы с получением гранул размером 3 – 6 мм, что исключает необходимость последующего дробления. В то же время, процесс грануляции снижает производительность, а следовательно, повышает и себестоимость продукции. В связи с этим гранулированное удобрение производится только по специальным заказам, а продукция, поступающая в розничную сеть, получается путем дробления стекла. В процессе дробления 15 – 20 % материала переходит в порошковую фракцию $(\leq 1{,}25\,\text{мм})$, которая реализуется как однолетнее удобрение. Еше одним из направлений применения этой фракции стеклообразных удобрений является превращение ее во вспененный материал, используемый для иммобилизации микроорганизмов при очистке загрязненных нефтепродуктами территорий.

С учетом сказанного в настоящее время нами проведены дополнительные исследования по подбору эффективного оборудования для получения гранул размером 3 – 6 мм путем дробления стекломассы [291].

В процессе поиска предпочтительных способов дробления стекла были выбраны два типа дробилок, которые могли обеспечить минимальное образование тонких классов крупности, – дробилка валковая с гладкими валками ДВГ 200 ×125 и вибрационная конусная дробилка ВКД с диаметром дробящего конуса 450 мм (рисунок 3.50), принципиальная схема которой представлена на рисунке 3.51.

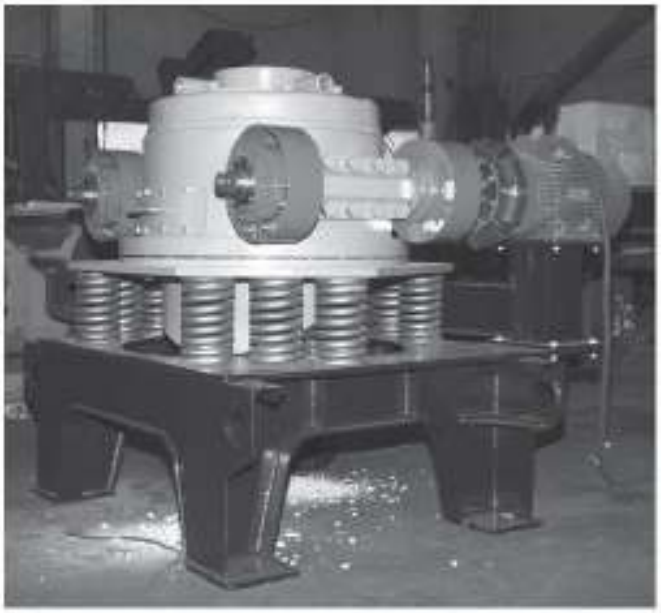


Рисунок 3.50 – Общий вид дробилки ВКД-450

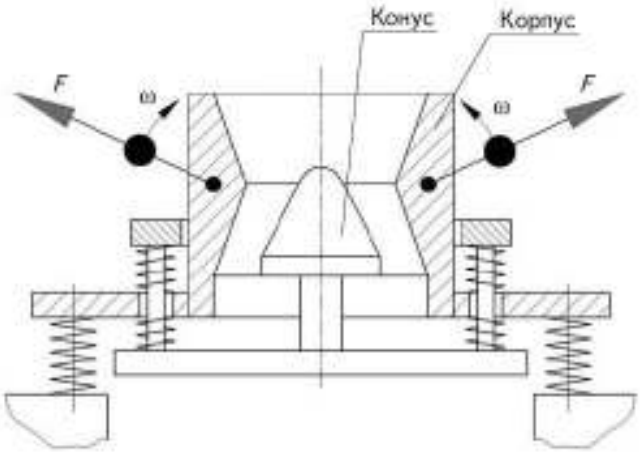


Рисунок 3.51 – Принципиальная схема дробилки ВКД-450

Результаты сравнительных испытаний продемонстрировали безусловное превосходство технологии вибрационного дробления. Выход порошковой фракции после дробилки ВКД-450 составил 10,5 %[197].

Структура поверхности зерен стекла после дробления в валковой и виброконусной дробилках представлена на рисунках 3.52, 3.53.

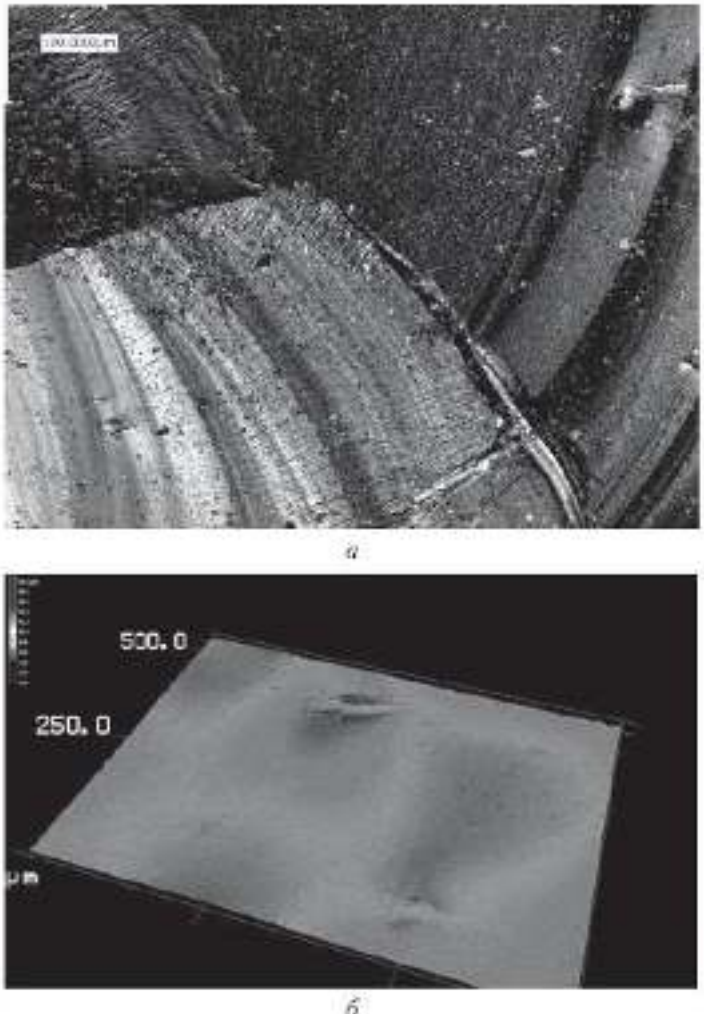


Рисунок 3.52– Лазерное отображение (а) и 3D-модель (б)
поверхности зерен стекла после дробления
в виброконусной дробилке

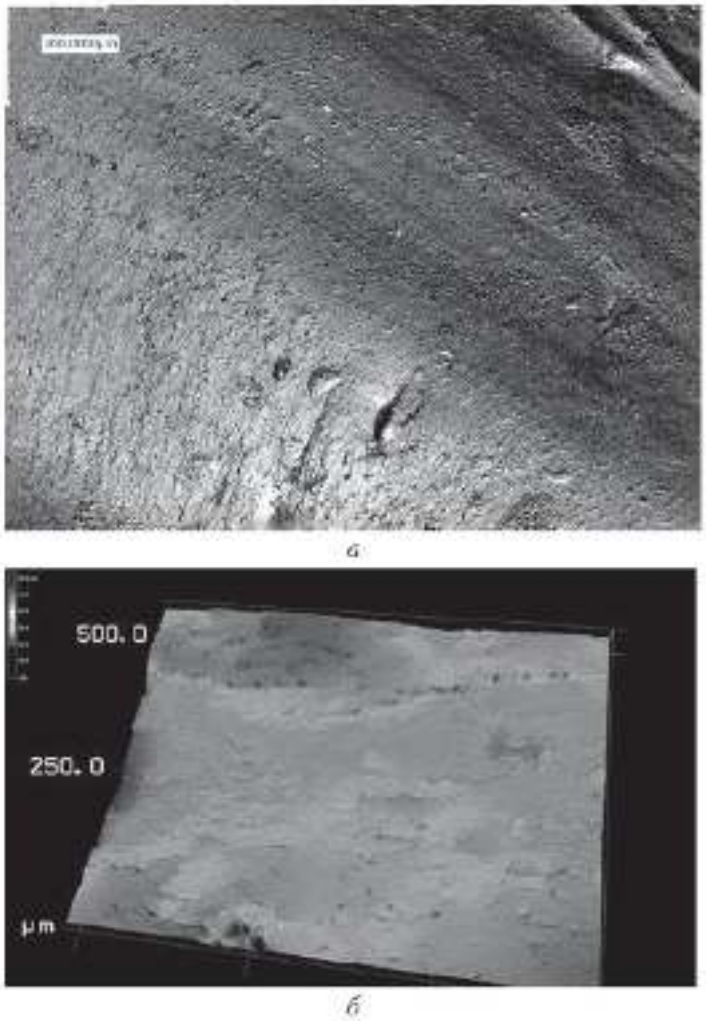


Рисунок 3.53– Лазерное отображение (а) и 3D-модель (б) поверхности зерен стекла после дробления в валковой дробилке

Менее шероховатый материал после вибрационной дробилки имеет заметно меньшую эффективную вязкость и меньший коэффициент внутреннего трения, чем материал после валковой дробилки.

Установлено, что эффективность грохочения стекла на стальных ситах выше, чем на полиуретановых, что, вероятно, связано с более высоким трением частиц стекла о полиуретановую поверхность и согласуется с теоретическими представлениями о процессе вибрационного грохочения [210; 27].

3.3. Свойства вспененных фосфатных стекол как функция рецептурно-технологических параметров

Одним из направлений применения фракции стеклообразных удобрений $\leq 1,25$ мм является превращение ее во вспененный материал, используемый для иммобилизации микроорганизмов при очистке загрязненных нефтепродуктами территорий.

Использование активных носителей микроорганизмов на основе вспененных стекловидных удобрений имеет ряд неоспоримых достоинств. Так как растворение вспененного стеклообразного материала в увлажненной среде обеспечивает необходимое питание микроорганизмов – деструкторов нефтепродуктов, стимулирует рост растений, вновь формируя техногенно разрушенные почвенные структуры.

После локализации и механического сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности акваторий возможно достижение биодеструкции путем использования биосорбентов. Пеностекла являются материалом, который первоначально предполагалось использовать в качестве плавающего материала. Исходя из этого и возможности получения на основе фосфорсодержащих стекол активных носителей микроорганизмов, возникала перспектива создания новых эффективных биосорбентов.

Наши работы [68; 179] были направлены именно по двум отмеченным направлениям, а именно: на разработку биосорбентов для очистки акваторий от загрязнений нефтью и нефтепродуктами и на разработку биосорбентов для очистки и рекультивации почв, загрязненных углеводородами. В результате этих работ были разработаны биопрепарат АВАЛОН [146] для очистки объектов окружающей среды от нефти и нефтепродуктов и биопрепарат БИАВА [147] для рекультивации почв, а также способы их получения.

Следует особо подчеркнуть, что все разработанные нами биопрепараты – это сочетание активных носителей микроорганизмов на основе фосфорсодержа-

щих пеностекол и иммобилизированных на них штаммов микроорганизмов – деструкторов углеводородов. Исходя из сказанного, данные работы проводились в содружестве с микробиологами. Последним хорошо известно, что питательной средой для микроорганизмов являются метафосфаты. Поэтому для большего взаимопонимания при проведении работ, в частности при их патентовании, разработанные пеностекла нами позиционировались как вспененные стеклообразные метафосфаты переменного состава, а их состав дан не в виде оксидов, что принято в технологии стекла, а формально в виде метафосфатов.

Номенклатура и условия синтеза исследованных образцов приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Номенклатура и условия синтеза исследуемых образцов

№ образца	Состав смеси для вспенивания	Условия формирования образцов	Вспенивание сухих или сырых стекло-гранул	Скорость протягивания	Примечания
1	100 г исходного порошка и 20 мл воды	шнековым экструдером с насадкой, имеющей отверстие диаметром 7 мм	протяжка сырых образцов	1 см/мин	подложка – песок

Продолжение таблицы 3.8

№ образца	Состав смеси для вспенивания	Условия формирования образцов	Вспенивание сухих или сырых стеклогранул	Скорость протягивания	Примечания
2	100 г исходного порошка и 25 мл воды	через шприц с диаметром отверстия ~ 2 мм	протяжка сырых образцов	1 см/мин	подложка – песок
3	100 г исходного порошка и 25 мл воды	через шприц с диаметром отверстия ~ 3 мм	протяжка сырых образцов	1 см/мин	подложка – песок
4	100 г исходного порошка и 25 мл воды	через шприц с диаметром отверстия ~ 2 мм	протяжка сухих образцов	1 см/мин	подложка – песок
5	49 г исходного порошка, 1 г $NaNO_3$ и 25 мл воды	с помощью бюретки с диаметром выходного отверстия 1,5 мм	протяжка сухих образцов	4 см/мин	2 % $NaNO_3$, подложка – вата «теплоизол»
6	49 г исходного порошка, 1 г KNO_3 и 25 мл воды	с помощью бюретки с диаметром выходного отверстия 1,5 мм	протяжка сухих образцов	4 см/мин	2 % KNO_3, подложка – песок

Продолжение таблицы 3.8

№ образца	Состав смеси для вспенивания	Условия формирования образцов	Вспенивание сухих или сырых стеклогранул	Скорость протягивания	Примечания
7	48 г исходного порошка, 2 г KNO_3 и 14 мл воды	с помощью бюретки с диаметром выходного отверстия 1,5 мм	протяжка сухих образцов	4 см/мин	4 % KNO_3, подложка – песок
8	47 г исходного порошка, 3 г KNO_3 и 14 мл воды	с помощью бюретки с диаметром выходного отверстия 1,5 мм	протяжка сухих образцов	4 см/мин	6 % KNO_3, подложка – песок
9	50 г исходного порошка и 14 мл воды	с помощью бюретки с диаметром выходного отверстия 1,5 мм	вспенивание сухих гранул	4 см/мин	подложка – вата «теплоизол»
10	50 г исходного порошка и 14 мл воды	с помощью бюретки с диаметром выходного отверстия 1,5 мм	вспенивание сырых гранул	4 см/мин	подложка – вата «теплоизол»

Продолжение таблицы 3.8

№ образца	Состав смеси для вспенивания	Условия формирования образцов	Вспенивание сухих или сырых стеклогранул	Скорость протягивания	Примечания
11	49 г исходного порошка, 1 г $NaNO_3$ и 14 мл воды	с помощью бюретки с диаметром выходного отверстия 1,5 мм	вспенивание сухих гранул	6 см/мин	2 % $NaNO_3$, подложка – вата «теплоизол»
12	49 г исходного порошка, 1 г KNO_3 и 14 мл воды	с помощью бюретки с диаметром выходного отверстия 1,5 мм	вспенивание сухих гранул	6 см/мин	2 % KNO_3, подложка – песок
13	48 г исходного порошка, 2 г KNO_3 и 14 мл воды	с помощью бюретки с диаметром выходного отверстия 1,5 мм	вспенивание сухих гранул	6 см/мин	4 % KNO_3, подложка – песок
14	47 г исходного порошка, 3 г KNO_3 и 14 мл воды	с помощью бюретки с диаметром выходного отверстия 1,5 мм	вспенивание сухих гранул	6 см/мин	6 % KNO_3, подложка – песок

Продолжение таблицы 3.8

№ образца	Состав смеси для вспенивания	Условия формирования образцов	Вспенивание сухих или сырых стеклогранул	Скорость протягивания	Примечания
15	250 г исходного порошка, 15 г разогретого до 120 °С парафина, 50 мл бензина	высушенную пресс-массу протирали через сито (ячейка 0,5 мм). Из готовой крупки вручную прессовались таблетки на пресс-форме	вспенивание сухих таблеток из пресс-порошка $\varnothing$ = 5 мм, h = 2 мм	4 см/мин	-
16	250 г исходного порошка, 15 г разогретого до 120 °С парафина, 50 мл бензина	прессование таблеток из пресс-массы (сырой), прессование ручное, пресс-форма	вспенивание сырых таблеток из пресс-массы $\varnothing$ = 5 мм, h = 3 мм	4 см/мин	-

В ходе проведения эксперимента образцы (за исключением образцов №№ 2 и 3) были охарактеризованы величинами плотности и пористости. Результаты представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Значения кажущейся плотности и пористости вспененных образцов

№ образца	Кажущаяся плотность ρ, г / см^3	Пористость П
1	0,26±0,03	0,91±0,01
4	0,35+0,03	0,87±0,01
5	0,34±0,04	0,88±0,02
6	0,31 ±0,04	0,88±0,02
7	0,47±0,04	0,82±0,02
8	0,54+0,04	0,80±0,02
9	0,30±0,02	0,90±0,01
10	0,39±0,1	0,85±0,05
11	0,37±0,06	0,88±0,02
12	0,31+0,04	0,88+0,03
13	0,49±0,04	0,79±0,02
14	0,54+0,09	0,79±0,09
15	0,33±0,04	0,88±0,02
16	0,32±0,03	0,88+0,02

В таблице приведены средние значения плотности, рассчитанные по данным 6 измерений. Погрешности рассчитаны для значения надежности $\alpha = 0,95$. Схема расчета погрешности прямых измерений [106] приведена в приложении А.

Как можно видеть, значения кажущейся плотности пеностеклянных образцов лежат в пределах от 0,26 до 0,54 г/см^3 в зависимости от состава и режимов вспенивания исходной смеси. Величина пористости составляет 0,8 – 0,9, что свидетельствует о том, что вспененные образцы являются высокопористыми.

Анализ результатов таблицы 3.9 позволяет сделать следующие выводы:

- Образцы без селитры, независимо от условий вспенивания, различаются по плотности незначительно;

- Введение селитры увеличивает плотность образцов пеностеклянных гранул. С увеличением содержания селитры в исходной смеси происходит систематическое увеличение плотности образовавшейся гранулы. Это может быть связано с тем, что с введением селитры снижается доля газообразующих компонентов в смеси для вспенивания;

- Введение парафина практически не влияет на величину плотности вспененных образцов AVA.

Результаты исследования кинетики растворения образцов вспененных гранул в воде приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Кинетика растворения пеностеклянных гранул

Время, ч	$m_{тек}$, г	Δm, г	$\Delta m / m_{тек}$, %	$m_0 / m_{тек}$	$\ln m_0 / m_{тек}$
Образец № 1, $m_0 = 0,5217$ г					
0	0,5217	0	0	1	0
1	0,5212	0,0005	0,10	1,0010	0,0010
2	0,5204	0,0013	0,25	1,0025	0,0025
4	0,5179	0,0045	0,86	1,0073	0,0073
6	0,5137	0,0085	1,63	1,0156	0,0155
Образец № 2, $m_0 = 0,2706$ г					
0	0,2706	0	0	1	0
1	0,2698	0,0008	0,30	1,0030	0,0030
2	0,2691	0,0015	0,55	1,0056	0,0056
4	0,2678	0,0028	1,04	1,0105	0,0104
6	0,2665	0,0041	1,52	1,0154	0,0153
Образец № 4, $m_0 = 0,3178$ г					
0	0,3178	0	0	1	0
1	0,3175	0,0003	0,09	1,0009	0,0009
2	0,3159	0,0019	0,60	1,0060	0,0060

Продолжение таблицы 3.10

Время, ч	$m_{тек}$, г	Δm, г	$\Delta m / m_{тек}$, %	$m_0 / m_{тек}$	$\ln m_0 / m_{тек}$
4	0,3135	0,0043	1,35	1,0137	0,0136
6	0,3107	0,0071	2,23	1,0229	0,0226
Образец № 5 , $m_0 = 0,2981$ г					
0	-	-	0	-	0
1	0,298	0,0001	0,03	1,0003	0,0003
2	0,2972	0,0009	0,30	1,0030	0,0030
4	0,2937	0,0044	1,48	1,0150	0,0149
6	0,2922	0,0059	1,98	1,0202	0,0200
8	0,2905	0,0076	2,55	1,0262	0,0258
22	0,2811	0,017	5,70	1,0605	0,0587
Образец № 6, $m_0 = 0,2961$ г					
0	-	-	0	-	0
1	0,296	0,0001	0,03	1,0003	0,0003
2	0,2955	0,0006	0,20	1,0020	0,0020
4	0,2928	0,0033	1,11	1,0113	0,0112
6	0,2923	0,0038	1,28	1,0130	0,0129
8	0,2904	0,0057	1,93	1,0196	0,0194
22	0,282	0,0141	4,76	1,0500	0,0488
Образец № 7, $m_0 = 0,3221$г					
0	-	-	0	-	0
1	0,3219	0,0002	0,06	1,0006	0,0006
2	0,3218	0,0003	0,09	1,0009	0,0009
4	0,32	0,0021	0,65	1,0066	0,0065

Продолжение таблицы 3.10

Время, ч	$m_{тек}$, г	Δm, г	$\Delta m / m_{тек}$, %	$m_0 / m_{тек}$	$\ln m_0 / m_{тек}$
6	0,32	0,0021	0,65	1,0066	0,0065
8	0,3183	0,0038	1,18	1,0119	0,0119
22	0,3175	0,0046	1,43	1,0145	0,0144
Образец № 8, $m_0 = 0,3149$ г					
0	-	-	0	-	0
1	0,3149	0	0,00	1,0000	0,0000
2	0,3142	0,0007	0,22	1,0022	0,0022
4	0,3108	0,0041	1,30	1,0132	0,0131
6	0,3102	0,0047	1,49	1,0152	0,0150
8	0,3078	0,0071	2,25	1,0231	0,0228
22	0,30043	0,01447	4,60	1,0482	0,0470
Образец № 9, $m_0 = 0,2753$ г					
0	-	-	0	-	0
1	0,2742	0,0011	0,40	1,0040	0,0040
2	0,2729	0,0024	0,87	1,0088	0,0088
4	0,2699	0,0054	1,96	1,0200	0,0198
6	0,268	0,0073	2,65	1,0272	0,0269
8	0,2652	0,0101	3,67	1,0381	0,0374
22	0,2565	0,0188	6,83	1,0733	0,0707
Образец № 10, $m_0 = 0,2260$ г					
0	-	-	0	-	0
1	0,2252	0,0008	0,35	1,0036	0,0035

Продолжение таблицы 3.10

Время, ч	$m_{тек}$, г	Δm, г	$\Delta m / m_{тек}$, %	$m_0 / m_{тек}$	$\ln m_0 / m_{тек}$
2	0,2239	0,0021	0,93	1,0094	0,0093
4	0,2223	0,0037	1,64	1,0166	0,0165
6	0,222	0,004	1,77	1,0180	0,0179
8	0,2215	0,0045	1,99	1,0203	0,0201
22	0,2161	0,0099	4,38	1,0458	0,0448
Образец № 11, $m_0 = 0,3311$ г					
0	-	-	0	-	0
1	0,331	0,0001	0,03	1,0003	0,0003
2	0,3292	0,0019	0,57	1,0058	0,0058
4	0,3256	0,0055	1,66	1,0169	0,0168
6	0,3216	0,0095	2,87	1,0295	0,0291
8	0,3172	0,0139	4,20	1,0438	0,0429
22	0,301	0,0301	9,09	1,1000	0,0953
Образец № 12, $m_0 = 0,2975$ г					
0	-	-	0	-	0
1	0,2972	0,0003	0,10	1,0010	0,0010
2	0,2956	0,0019	0,64	1,0064	0,0064
4	0,2915	0,006	2,02	1,0206	0,0204
6	0,2871	0,0104	3,50	1,0362	0,0356
8	0,2827	0,0148	4,97	1,0524	0,0510
22	0,269	0,0285	9,58	1,1059	0,1007
Образец № 13, $m_0 = 0,2975$ г					
0	-	-	0	-	0

Продолжение таблицы 3.10

Время, ч	$m_{тек}$, г	Δm, г	$\Delta m / m_{тек}$, %	$m_0 / m_{тек}$	$\ln m_0 / m_{тек}$
1	0,2981	0,0002	0,07	1,0007	0,0007
2	0,2949	0,0034	1,14	1,0115	0,0115
4	0,29	0,0083	2,78	1,0286	0,0282
6	0,2855	0,0128	4,29	1,0448	0,0439
8	0,2816	0,0167	5,60	1,0593	0,0576
22	0,2703	0,028	9,39	1,1036	0,0986
Образец № 14, $m_0 = 0,3463$ г					
0	-	-	0	-	0
1	0,3461	0,0002	0,06	1,0006	0,0006
2	0,3451	0,0012	0,35	1,0035	0,0035
4	0,3418	0,0045	1,30	1,0132	0,0131
6	0,3383	0,008	2,31	1,0236	0,0234
8	0,3334	0,0129	3,73	1,0387	0,0380
22	0,3191	0,0272	7,85	1,0852	0,0818
Образец №15, $m_0 = 0,2897$ г					
0	-	-	0	-	0
1	0,289	0,0007	0,24	1,0024	0,0024
2	0,2881	0,0016	0,55	1,0056	0,0055
4	0,2855	0,0042	1,45	1,0147	0,0146
8	0,2813	0,0084	2,90	1,0299	0,0294
12	0,2757	0,014	4,83	1,0508	0,0495
22	0,2679	0,0218	7,53	1,0814	0,0782

Продолжение таблицы 3.10

Время, ч	$m_{тек}$, г	Δm, г	$\Delta m / m_{тек}, \%$	$m_0 / m_{тек}$	$\ln m_0 / m_{тек}$
Образец № 16, $m_0 = 0,3524$ г					
0	-	-	0	-	0
1	0,3515	0,0009	0,26	1,0026	0,0026
2	0,3509	0,0015	0,43	1,0043	0,0043
4	0,3492	0,0032	0,91	1,0092	0,0091
8	0,3455	0,0069	1,96	1,0200	0,0198
12	0,3411	0,0113	3,21	1,0331	0,0326
22	0,3348	0,0176	4,99	1,0526	0,0512

Из данных, представленных в таблице 3.10, следует, что условия формования, а именно, диаметр экструдера практически не влияют на растворимость образцов. Так, для образца № 1 $\Delta m / m_0 = 1,63\,\%$, а для образца № 2 $\Delta m / m_0 = 1,52\,\%$ (выход за 6 часов) при диаметрах экструдера 7 и 2 мм соответственно.

Для рассмотрения влияния влажности вспениваемых гранул на кинетику растворения образцов, сравним образцы № 2 с № 4 (без наполнителя) и № 15 с № 16 (с парафином) (таблица 3.11). Второй и шестнадцатый образцы протягивались через градиентную печь сырыми, а образцы № 4 и № 15 сушили перед вспениванием.

Таблица 3.11 – Влияние влажности вспениваемых гранул AVA на кинетику растворения

Условия вспенивания	№ образца	$\Delta m / m_0$ (выход за 4 часа), %
Вспенивание сухих гранул	4	1,4
Вспенивание сырых гранул	2	1,0

Продолжение таблицы 3.11

Условия вспенивания	№ образца	$\Delta m / m_0$ (выход за 4 часа), %
Вспенивание сухих гранул	15	1,5
Вспенивание сырых гранул	16	0,9

Видно, что образцы, вспененные из капель, подвергшихся сушке перед вспениванием, растворяются лучше, чем образцы, вспененные из сырых капель. Данная зависимость наблюдается как для образцов с наполнителем (образцы № 15 и № 16), так и без наполнителя (образцы № 2 и № 4).

Влияние введения селитры на растворимость вспененных образцов AVA приведено в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Влияние введения селитры на растворимость вспененных образцов AVA

№ образца	9	5	6
Различие состава	Без наполнителя	2% $NaNO_3$	2% KNO_3
$\Delta m / m_0$, % (6 часов)	2,65	1,98	1,28
$\Delta m / m_0$, % (22 часа)	6,83	5,7	4,76

В общем случае введение селитры ухудшает растворимость. В свою очередь, сравнение калийной и натриевой селитры в составе гранул (таблица 3.12) показало, что образцы с $NaNO_3$ растворяются лучше, чем с KNO_3.

Увеличение количества введенной селитры от 2 % до 6 % показано в таблице 3.13 на примере KNO_3.

Таблица 3.13 – Влияние увеличения количества селитры на растворимость вспененного AVA

Время, ч	2% KNO_3	6% KNO3
6	1,28	1,49
22	4,76	4,6

Видно, что увеличение количества введенной селитры от 2 % до 6 % практически не влияет на растворимость гранул вспененного AVA.

Пеностеклянные образцы растворяются лучше, чем монолитные образцы стекла (таблица 3.14). Это наиболее вероятно связано с большей удельной поверхностью, образовавшейся в результате вспенивания.

Таблица 3.14 – Значения констант скорости растворения вспененных и монолитных образцов.

№ образца	$k \cdot 10^{-3}$, $час^{-1}$
1	1,8
2	2,6
4	3,4
5	3,7
6	2,8
7	1,6
8	3,3
9	4,9
10	4,1
11	4,2
12	5,1
13	7,1
14	3,3
15	3,7
16	2,3
AVA	0,18

Из таблицы 3.14 видно, что растворение вспененных гранул AVA – процесс медленный. Значения констант скорости лежат в интервале от $2 \cdot 10^{-3}$ $час^{-1}$ до

$7 \cdot 10^{-3}$ час$^{-1}$. Значение константы скорости растворения AVA примерно на порядок ниже, чем у пеностеклянных гранул.

Изучена кинетика влагопоглощения – изменения массы образцов пеностеклянных материалов при нахождении их в воде при комнатной температуре. Было показано, что введение селитры снижает сорбционную способность пеностеклянных гранул. При этом с увеличением процентного содержания селитры в образцах наблюдается систематическое снижение сорбционной способности вспененного AVA. Это, вероятно, связано с величиной кажущейся плотности пеностеклянных гранул, так как сорбционная способность исследуемых образцов напрямую зависит от величины их кажущейся плотности (введение селитры увеличивает кажущуюся плотность образцов пеностеклянных гранул, причем, с увеличением содержания селитры в исходной смеси происходит увеличение величины кажущейся плотности образовавшейся гранулы, что приводит к снижению сорбционной способности образца). Для всех образцов, независимо от состава исходной смеси и режимов вспенивания, характерно то, что заполнение первоначально доступных пор происходит очень быстро (в большинстве случаев за полчаса). При временах свыше двух часов сорбция воды сильно замедляется. По-видимому, проявляется некоторое динамическое равновесие растворения и сорбции: все первоначально доступные поры уже заполнены, а новые поры могут раскрыться лишь благодаря процессу растворения, скорость которого очень мала. Такое поведение пеностеклянных гранул позволяет им сохранять плавучесть длительное время. Были проведены исследования плавучести пеностеклянных гранул AVA. Наблюдения велись в течение 4 месяцев. За этот срок образцы полностью погрузились в воду, но все-таки сохранили плавучесть.

Приведенные данные дают основания считать, что значения кажущейся плотности вспененных образцов AVA находятся в прямой зависимости от температурного режима вспенивания. А именно, с увеличением температуры горячей зоны растет кажущаяся плотность получаемых гранул. Скорее всего, это связано с тем, что от температурного режима зависит размер пор вспененных гранул. Обра-

зец с наименьшей кажущейся плотностью растворялся лучше всех, соответственно, хуже всех растворялся образец, имеющий наибольшую кажущуюся плотность. В этом проявляется влияние температурного режима вспенивания на растворимость.

Полученные результаты дают также основания судить о влиянии скорости протяжки стеклопорошка через печь на величину кажущейся плотности полученных гранул. А именно, с увеличением скорости протяжки кажущаяся плотность гранул падает. Возможно, при малой скорости протяжки происходит «спекание» образцов. Можно видеть, что гранулы, вспененные при скорости протягивания 8 см/мин, обладают наибольшей растворимостью и растворяются примерно в полтора раза лучше, чем образцы, вспененные при скорости протягивания 2 см/мин.

Таким образом, в ходе выполнения данного этапа работы было исследовано влияние параметров вспенивания (скорость протягивания через печь, температура вспенивания, влажность образцов) и состава смеси на свойства (кажущаяся плотность, пористость, растворимость, сорбционная способность) пеностеклянных гранул. Сопоставление экспериментальных данных позволило в дальнейшем выбирать технологические режимы для получения пеностеклянных гранул со свойствами, необходимыми для каждого конкретного случая практического применения.

Было исследовано влияние времени помола исходной смеси для вспенивания на плотность получаемых вспененных гранул в крупнолабораторных условиях.

Исходная смесь массой 3 кг состояла из 20% аммония фосфорнокислого и 80% AVA, сваренного из шихты производства ОАО «Волховский химический завод» (см. раздел 5.1).

Аммоний фосфорнокислый, измельченный в конусной дробилке и стеклопорошок AVA, просеяны через сито 100 мкм. Помол исходной смеси проведен в шаровой мельнице с барабаном объемом 5 литров, шары фарфоровые, занимающие 2/3 объема барабана.

Время помола:

а) – 0,5 часа; б) – 1 час; в) – 1,5 часа; г) – 2,5 часа.

На рисунке 3.54 приведен график зависимости кажущейся плотности вспененных гранул от времени помола исходного сырья.

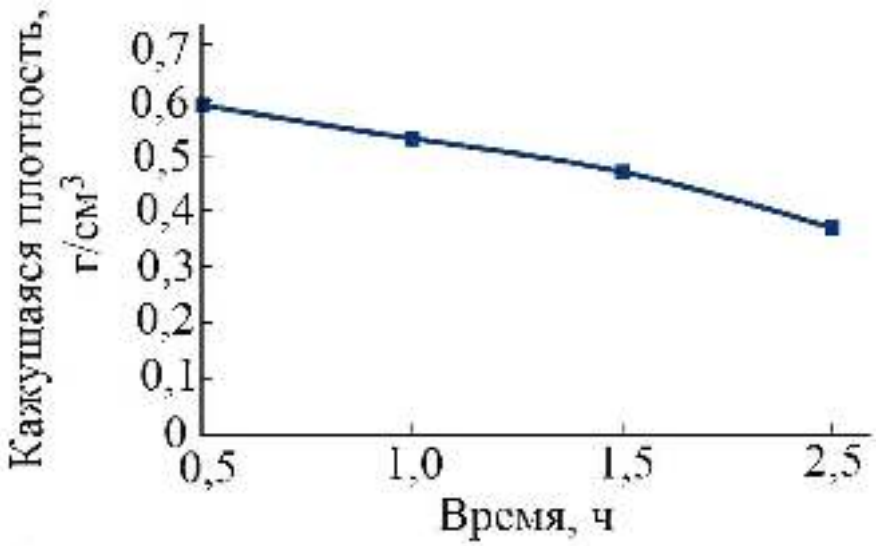


Рисунок 3.54 – Зависимость кажущейся плотности вспененных гранул от времени помола исходного сырья

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что для получения необходимой кажущейся плотности вспененных гранул необходим тонкий помол (менее 100 мкм).

Вспенивание смеси порошка AVA и аммония фосфорнокислого ($NH_4H_2PO_4$+ + $(NH_4)_2HPO_4$), минуя процесс гранулирования, не позволил получить носитель, который удерживается на поверхности воды. Следовательно, процесс гранулирования для производства вспененного носителя – единственно возможный вариант получения плавучего носителя.

Проведено исследование влияния материала подложки (вспененный перлит, микротальк марки 12 МТГ-ШМ, каолин КБЕ-2, корундовый порошок) на плавучесть получаемых образцов вспененных AVA. Установлено, что оптимальный результат по плавучести вспененных гранул достигается при использовании в качестве материала подложки вспененного перлита. В этом случае через 30 суток по-

сле начала наблюдения 75 % гранул сохранили плавучесть в морской воде и 65 % – в пресной.

Практическая непотопляемость образцов была достигнута лишь на вспененных гранулах, полученных в промышленных условиях ООО «Гранглас» (г. Рыбинск). Однако использованная технология получения не позволяла удалять с поверхности образцов «корки». Это привело к тому, что нефтеемкость образцов была в 5 – 8 раз ниже, чем у вспененных образцов AVA, полученных по рецептурно-технологическим параметрам, указанным в работах [258; 246]. Поэтому их применение целесообразно только для получения биопрепарата.

С научной тоски зрения интерес представлял факт отсутствия максимумов на кинетических кривых нефтепоглощения для разработанных нами сорбентов. Отмеченное, в первую очередь указывало на то, что их поверхность не является чисто стеклообразной.

Действительно, как рентгенограмма порошка вспененной гранулы (рисунок 3.55), так и рентгенограмма порошка поверхности вспененной гранулы (рисунок 3.56) наряду с аморфной фазой характеризуются дифракционными пиками от кристаллической фазы.

Сравнение рентгенограммы, изображенной на рисунке 3.55, с рентгенограммами из базы данных показало, что наблюдаемая рентгенограмма для образца порошка гранулы вспененного стекла AVA соответствует кристаллическим структурам нескольких химических соединений. Сравнение рентгенограмм приведено в таблице 3.15.

Степень кристалличности (КФ) образца рассчитывали по формуле(3.14)

$$\frac{\text{КФ}}{\text{АФ}} = \frac{\int_{\theta_1}^{\theta_2} I_{\text{крист}}(\theta)\mathrm{d}\theta}{\int_{\theta_1}^{\theta_2} I_{\text{фон}}(\theta)\mathrm{d}\theta}, \quad (3.14)$$

по выражению (3.15)

$$\text{КФ} = 100 - 100/(a+1), \quad (3.15)$$

где КФ – содержание кристаллической фазы (степень кристалличности), %; АФ – содержание аморфной фазы, %; θ_1 и θ_2 – начальный и конечный углы Брэгга соответственно, использованные для записи рентгенограммы; $I_{\text{крист}}(\theta)$ и $I_{\text{фон}}(\theta)$ – интенсивности отраженных рентгеновских лучей от кристаллической и аморфной фаз соответственно; $a = \text{КФ} / \text{АФ}$. Расчеты проведены с помощью разработанной программы в Mathcad.

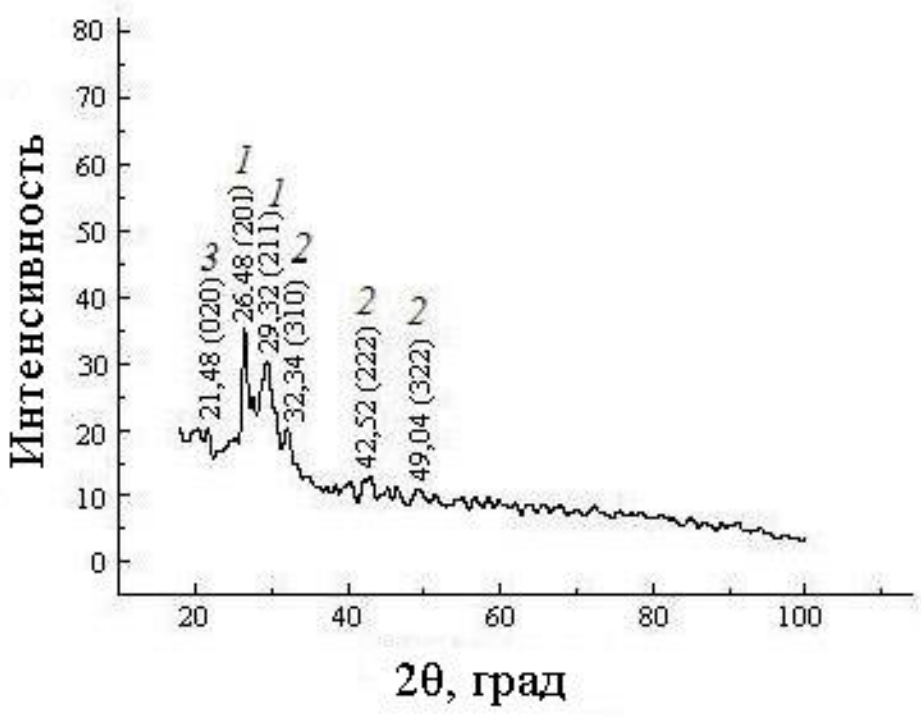


Рисунок 3.55 – Рентгенограмма образца порошка вспененного стекла AVA с указанием над каждым дифракционным пиком углов рассеяния рентгеновских лучей 2θ в град, индексов Миллера кристаллографических плоскостей и цифр, обозначающих следующие химические соединения:

1 – P_2O_5; *2* – $Ca_2P_2O_7$; 3 – $Mg_2P_2O_7$

Для образца порошка вспененной гранулы $a = 0,223399$, а следовательно степень кристалличности составляет 18,3 %.

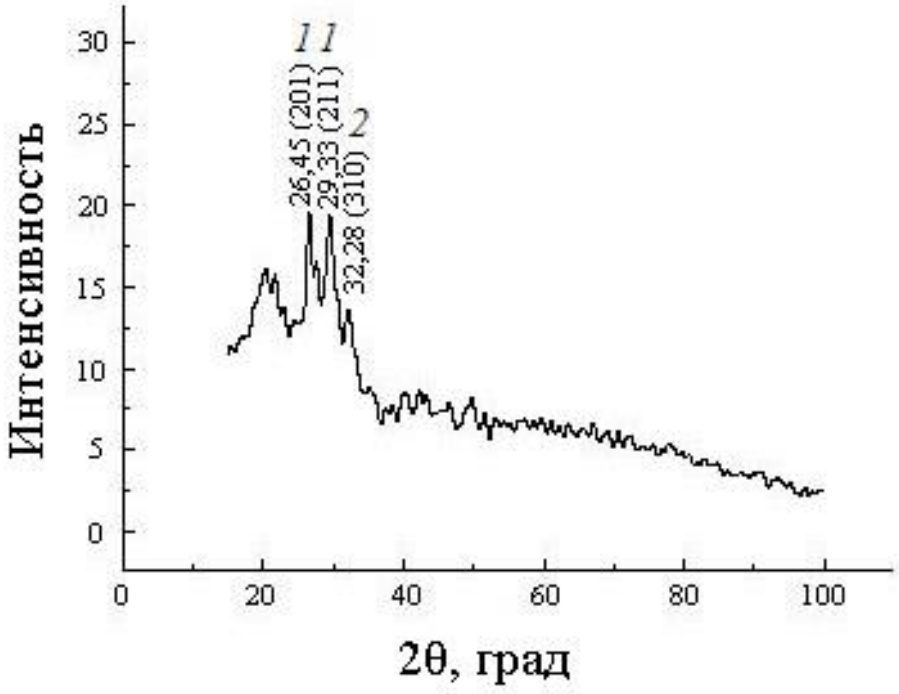


Рисунок 3.56 – Рентгенограмма образца порошка поверхности вспененного стекла AVA с указанием над каждым дифракционным пиком углов рассеяния рентгеновских лучей 2θ в град, индексов Миллера кристаллографических плоскостей и цифр, обозначающих следующие химические соединения:

1 – P_2O_5; *2* – $Ca_2P_2O_7$

Таблица 3.15 – Сравнение рентгенограммы, изображенной на рисунке 3.55, с рентгенограммами из базы данных

2θ, град экспери-ментальное	2θ, град база	№ карты	Вещество	Структура	*hkl*
21,4760	21,446	00-008-0038	$Mg_2P_2O_7$	моноклинная	020
26,4275	26,426	00-023-1302	P_2O_5	орторомбическая	201
29,3238	29,257	00-023-1302	P_2O_5	орторомбическая	211
32,2380	32,279	00-009-0345	$Ca_2P_2O_7$	орторомбическая	310
42,5190	42,569	00-009-0345	$Ca_2P_2O_7$	орторомбическая	222
49,0360	49,070	00-009-0345	$Ca_2P_2O_7$	орторомбическая	322

Как видно из рисунка 3.56, образец порошка поверхности вспененного стекла AVA также наряду с аморфной фазой обладает кристаллической структурой, но менее ярко выраженной. Действительно, для него $a = 0,205112$, а, следова-

тельно, кристалличность составляет 17 %. Отмеченное является закономерным, так как скорость охлаждения поверхности гранулы больше, чем ее объема.

Сравнение рентгенограммы, изображенной на рисунке 3.56, с рентгенограммами из базы данных приведено в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Сравнение рентгенограммы, изображенной на рисунке 3.56, с рентгенограммами из базы данных

2θ, град экспериментальное	2θ, град база	№ карты	Вещество	Структура	*hkl*
26,4530	26,426	00-023-1302	P_2O_5	орторомбическая	201
29,3331	29,257	00-023-1302	P_2O_5	орторомбическая	211
32,2770	32,279	00-009-0345	$Ca_2P_2O_7$	орторомбическая	310

Наличие кристаллических включений видно и на электронномикроскопическом снимке (рисунок 3.57) внутренней части вспененной гранулы стекла AVA.

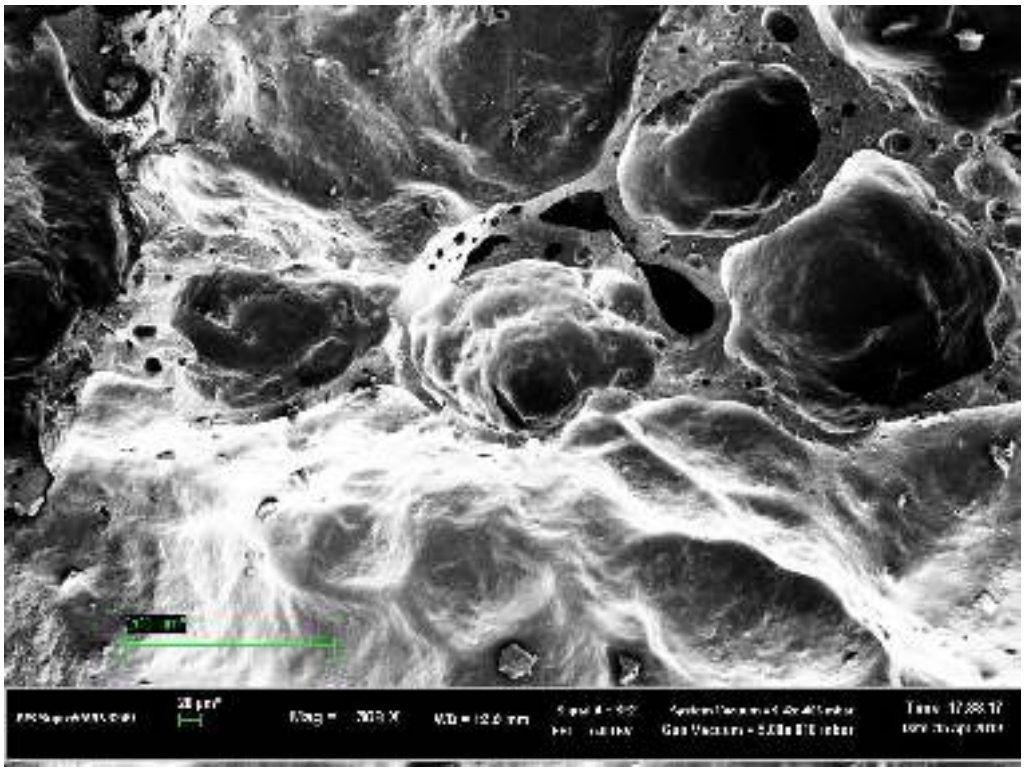


Рисунок 3.57 – Электронный снимок внутренней части вспененной гранулы стекла AVA

На рисунке 3.58 приведен Фурье-ИК-спектр вспененной гранулы стекла.

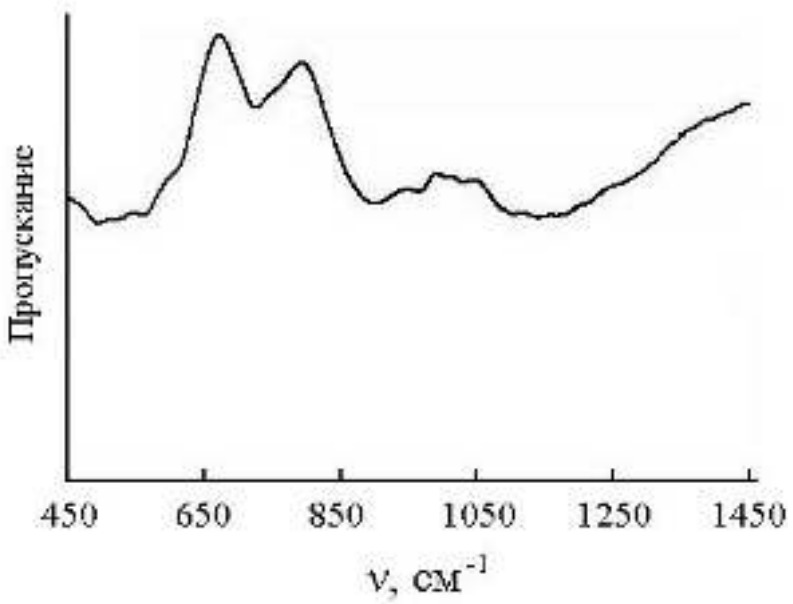


Рисунок 3.58 – Фурье-ИК-спектр пропускания вспененной гранулы стекла

Сравнение данного спектра со спектром стекла AVA (рисунок 3.34) говорит об их практической идентичности. Небольшие наблюдаемые различия очевидно связаны с наличием в грануле вспененного стекла AVA кристаллической фазы.

3.4 Выводы по третьей главе

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 кристаллизационной активности стекломассы, а также широкое применение сырья горнообогатительного цикла апатитового производства, что привело к созданию промышленной технологии получения новых материалов – стеклообразных фосфатных удобрений и биосорбентов.

Данное исследование легло в основу разработки составов фосфатных стеклообразных удобрений, содержащих (в мас. %): P_2O_5 48 – 55, K_2O 14 – 25, CaO 8 – 14, MgO 4 – 12 и микродобавок 3 – 5, включающих следующие десять элементов: Si, B, S, Fe, Co, Mo, Zn, Cu, Mn, Se. Разработаны комплексные технологии, включающие рецептурно-технологические параметры получения стекол и пено-

стекол, конструкционные особенности теплотехнических агрегатов и агрегатов для выработки продукции в промышленных условиях с их практической реализацией. Данные технологии защищены патентами РФ и внедрены на действующих предприятиях.

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 растворения образцов формы тонкой пластины является кинетическим уравнением нулевого порядка. В то же время зависимость потерь массы образцов от времени для образцов в форме куба и сферы выражается гиперболой, что говорит в пользу первого порядка реакции. В рамках формальной кинетики скорость растворения пропорциональна концентрации ионов H^+ и OH^-, при этом pH растворителя постоянно изменяется в ходе растворения стекла, поэтому, моделирование процессов следует вести с учетом данного фактора.

Показано, что растворение стекол фосфатной системы растет по мере увеличения содержания фосфора и понижается с увеличением содержания в стекле микроэлементов. Введение в фосфатные системы добавок диоксида кремния, не приводящих к образованию второй фазы, способствует уменьшению скорости растворения. Однако, если стекло становится двухфазным (содержание диоксида кремния более ~ 3 мол.%), его растворимость падает при одновременном росте скорости растворения. Отмеченное, обусловлено тем, что выделяющаяся фаза включает большую часть диоксида кремния, которая нерастворима и имеет размеры порядка 200 нм. Изменение составов стекол от метафосфатов к ди- и ортофосфатам может обеспечить pH растворителя между 5 и 7, что необходимо для жизнедеятельности микроорганизмов и азотфиксирующих бактерий. Установлен линейный характер зависимости pH насыщения и скорости растворения стекол в растворе лимонной кислоты от состава (GGC-параметр), не содержащих диоксид кремния, что важно для синтеза стекол с заданной растворимостью.

ГЛАВА 4. МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ФОСФАТНЫХ УДОБРЕНИЙ

4.1 Модель растворения стеклообразного удобрения

Теоретический анализ влияния гранулометрического состава на кинетику растворения стекла AVA

Основное отличие стеклообразного удобрения AVA от обычного поликристаллического минерального удобрения заключается в механизме его растворения в почвенных растворах и питании растений [62; 63], что видно из рисунка 4.1.

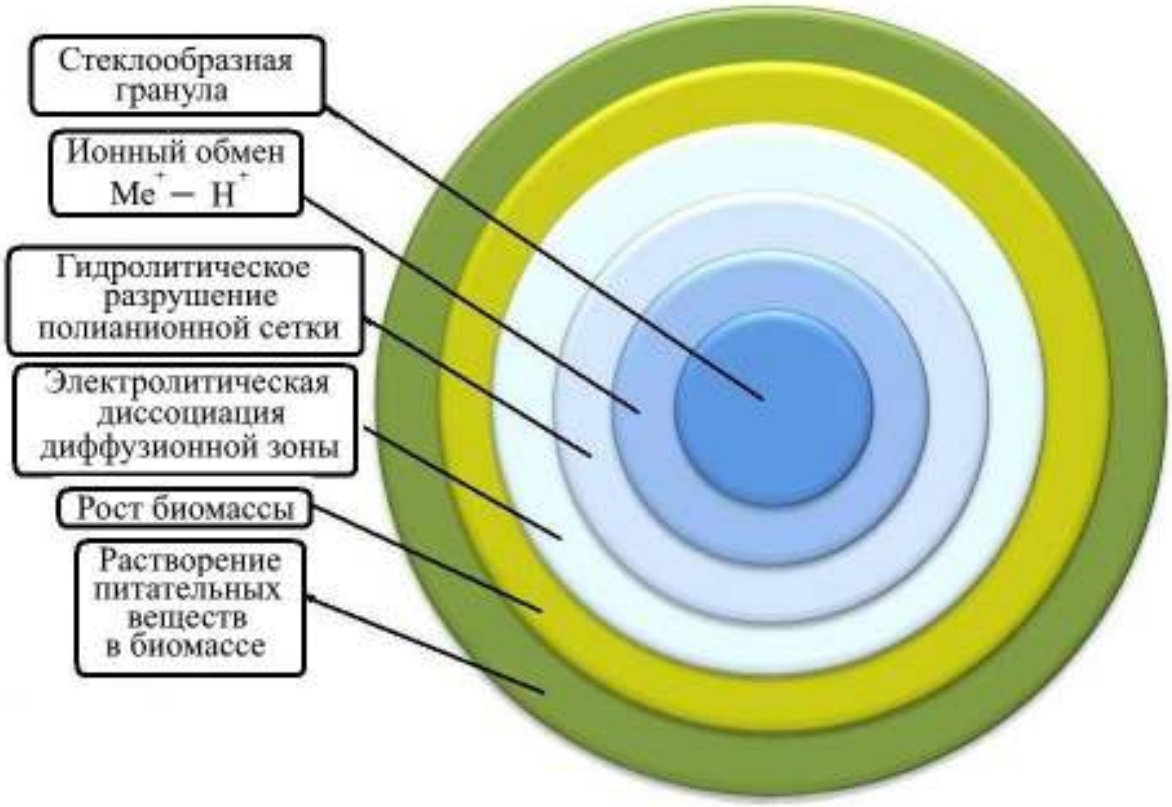


Рисунок 4.1 – Модель растворения стеклообразной гранулы AVA

Как видно из рисунка 4.1 различные слои стекловидной гранулы растворяются под влиянием различных химических и физико-химических процессов.

Особые физико-химические свойства гранул обеспечивают их очень низкое растворение на поверхности почвы с последующим высвобождением химических веществ для питания растений. Напротив, поликристаллическая гранула, построенная из кристаллических зерен, растворяется вдоль границ зерен. Основные преимущества этих стеклянных гранул следующие:

1. Они содержат только вещества, необходимые для кормления растений. Их составы могут быть легко модифицированы для любых растений, почв и климатических условий. Как показали полевые испытания, удобрение приводит к росту урожайности от 10 до 50% при внесении удобрения в почву один раз в 3 года.

2. Кинетика растворения, сильно зависящая от температуры, что подтверждено данными, приведенными на рисунке 4.2, показывающими кинетику потери массы гранулы при дневном и ночном изменении температуры, характерном для Северо-Западной России в июле.

3. Кинетика растворения хорошо отслеживает и сезонные колебания температуры (рисунок 4.3).

При определении кинетики растворения AVA в условиях интенсивного перемешивания и при объеме образца, гораздо меньшем объема растворителя, рассматриваемые стеклообразные материалы характеризуются кинетикой растворения первого порядка (рисунки 4.4, 4.5), т.е.

$$\ln \frac{m_0}{m} = k\tau, \qquad (4.1)$$

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

В процессе растворения размеры гранул уменьшаются. Это должно приводить к нарушению линейной зависимости (4.1) при больших временах. Анализ экспериментальных данных для температуры 50 °C в области больших времен полностью подтверждает это предположение. Если первоначальное значение $k = 1{,}04 \cdot 10^{-3}$ час$^{-1}$, то через 1000 часов оно уменьшается до $0{,}75 \cdot 10^{-3}$ час$^{-1}$. Регистрируемые изменения возникают при температуре после 100 часов(рисунок 4.5).

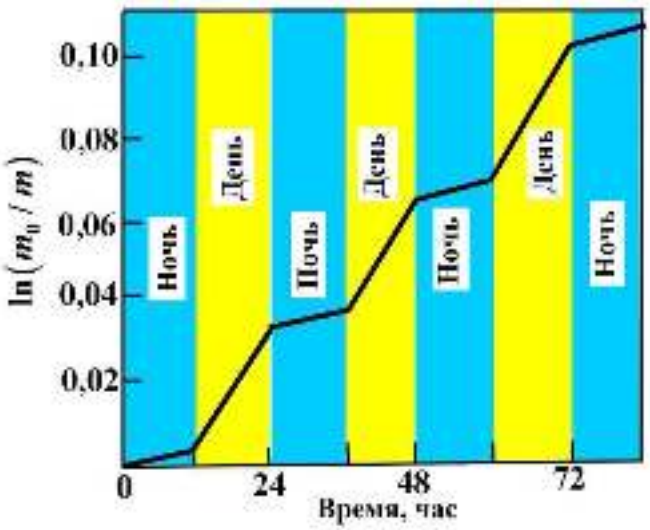


Рис. 4.2 – Влияние суточного изменения температуры на растворение гранулы

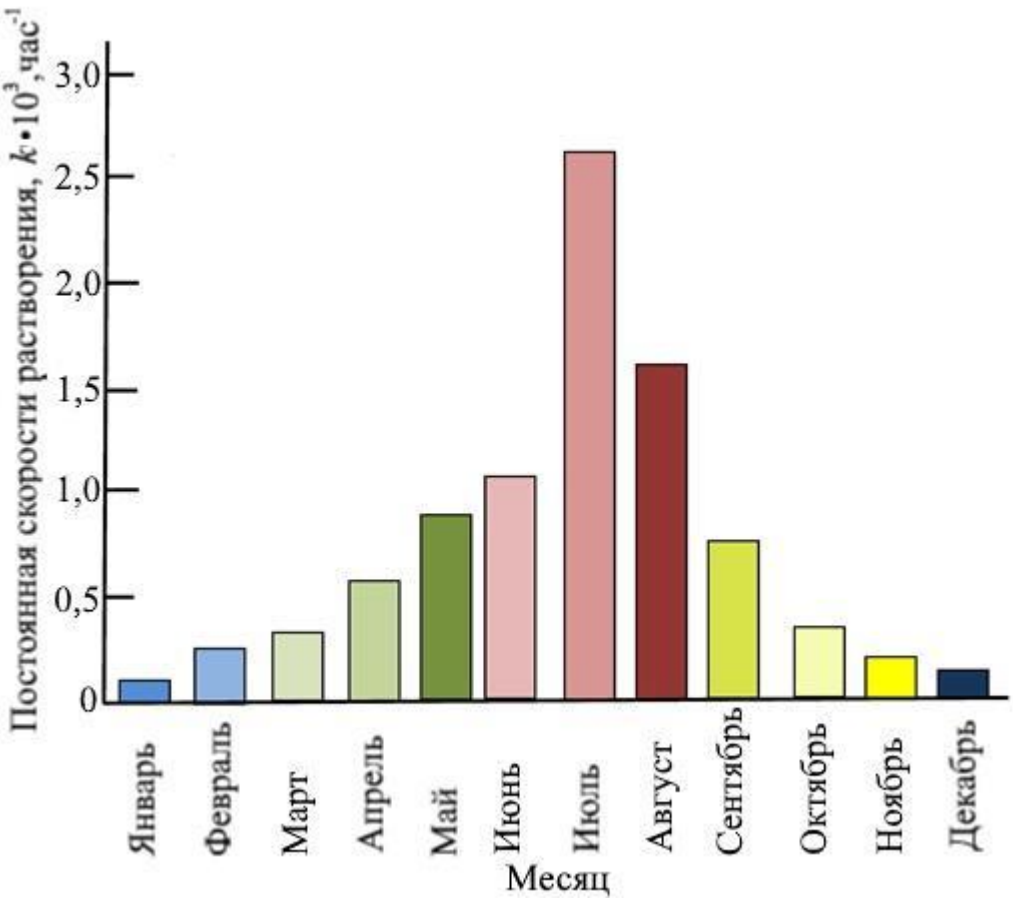


Рисунок 4.3 – Влияние сезонного изменения температуры на растворение гранулы

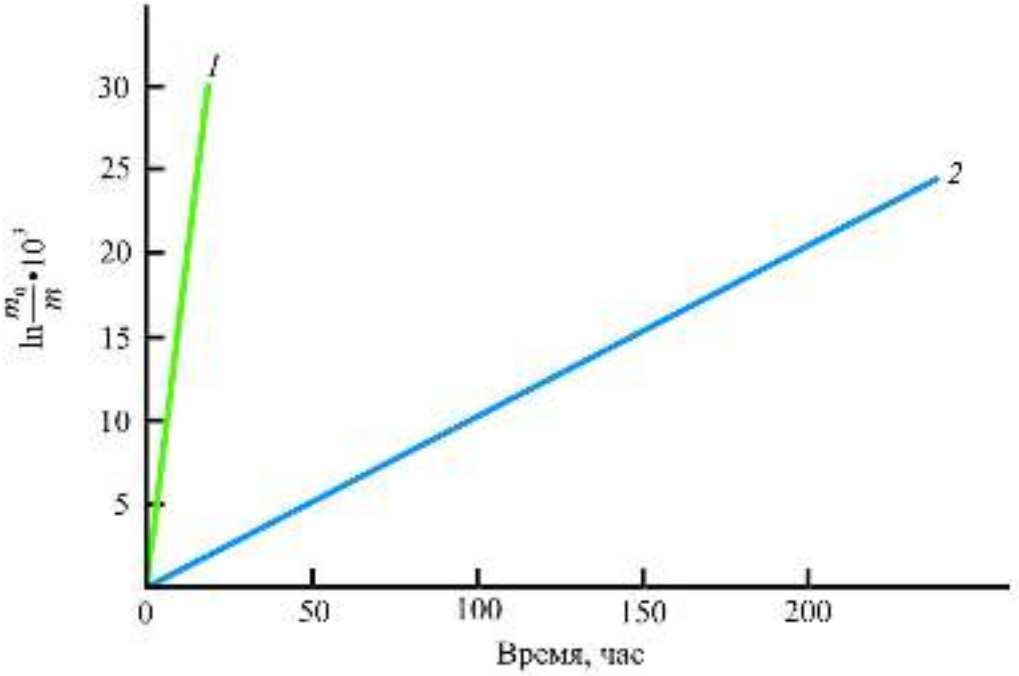


Рисунок 4.4 – Кинетика растворения AVA при температурах:
1 – 50 °C; *2* – 20 °C

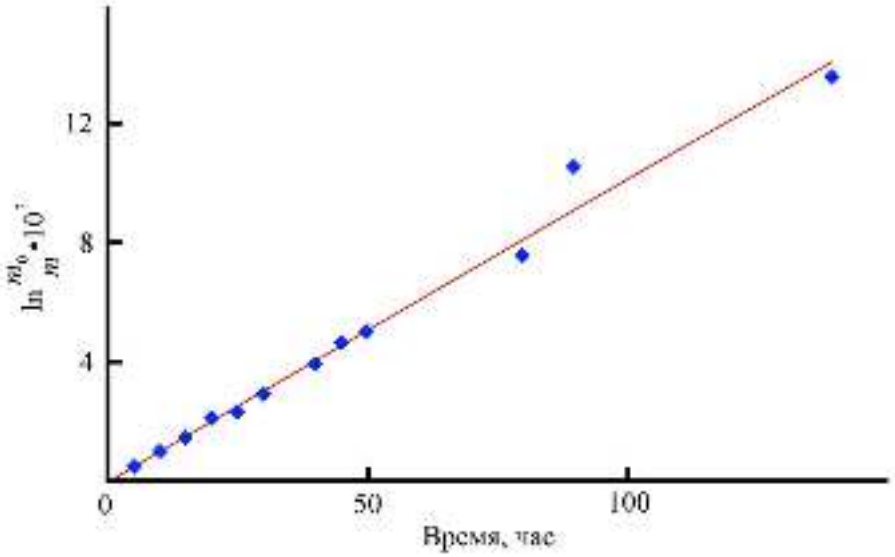


Рисунок 4.5 – Сопоставление экспериментальных (ромбы)
и теоретических (прямая) данных по кинетике
растворения AVA

Специфика взаимодействия стеклообразного удобрения с водными растворами связана с последовательным разрушением поверхностных слоев стеклянных гранул. В результате обработки экспериментальных данных (рисунки 4.4 и 4.5) установлено, что время растворения гранул диаметром 4 – 5 мм на 90 % составляет при температурах: 15 °С – 1200 суток, 20 °С – 820 сутки, 30 °С – 400 суток, 50 °С – 90 сутки, 60 °С – 30суток. При температуре ниже 8 °С гранулы почти не растворяются.

Следует отметить, что экспериментально линейный характер зависимости $\ln\frac{m_0}{m} = f(\tau)$ получается лишь при использовании приведенной нами методики, предусматривающей постоянное интенсивное перемешивание и объем образца, гораздо меньший объема растворителя. Однако такая методика (методика *K*) целесообразна лишь при исследовательских работах, в то время как в заводских условиях является неприемлемой в связи с экономическими и технологическими факторами. Поэтому ТУ на производство удобрения AVA [207] предусматривает определение кинетики растворения без перемешивания и в объеме 100 мл растворителя. Такое определение, наиболее вероятно, исключает протекание растворения в кинетической области, являющейся скоростьопределяющей. Значительную роль начинает играть диффузионное торможение, и зависимость $\ln\frac{m}{m_0} = f(\tau)$ приобретает вид, приведенный для примера на рисунке 4.6.

Разрушение гранул AVA в почвенных водных растворах представляет собой сложное физико-химическое явление. К факторам, влияющим на выход питательных веществ в раствор, можно отнести следующее:

1. Температуру окружающей среды;

2. Влажность почвы;

3. Обновление воды на поверхности гранул стеклообразного удобрения вследствие осадков или полива;

4. Кислотно-основные свойства водных растворов и действие органических кислот, выделяемых корневой системой растений;

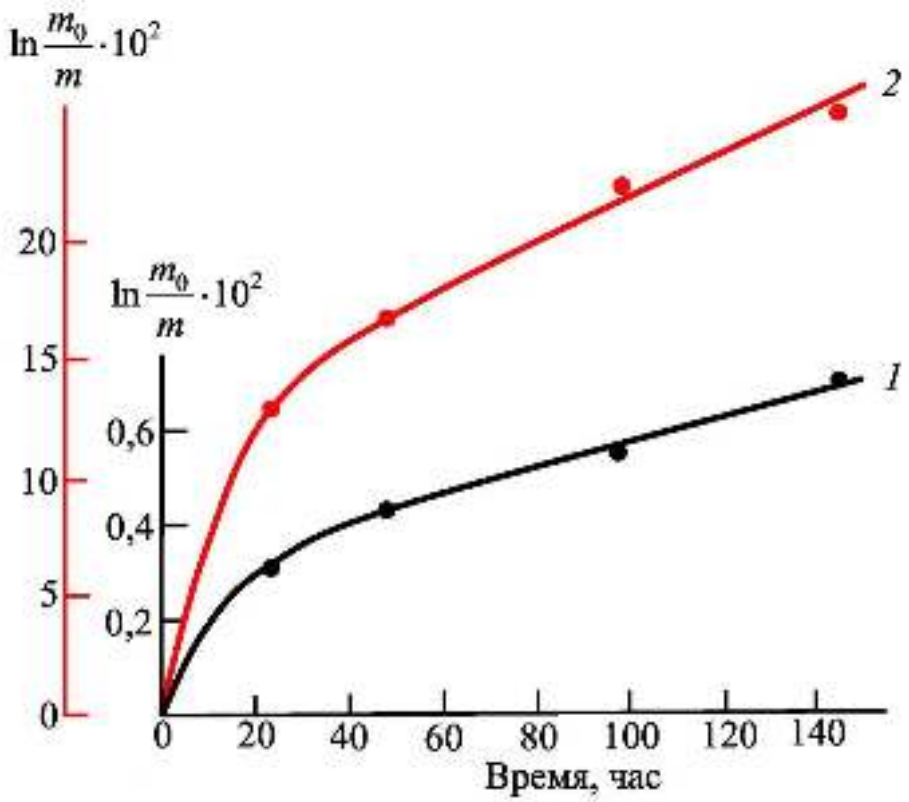


Рисунок 4.6 – Кинетика растворения стеклообразного удобрения в воде (*1*) и в растворе 0,3 % лимонной кислоты (*2*) при температуре 40 ± 1 °С

5. Потребление растениями минеральных веществ из почвенного раствора;

6. Окислительно-восстановительный потенциал среды, связанный с кислородопроницаемостью почвы и деятельностью аэробных и анаэробных бактерий;

7. Насыщенность почвенных растворов углекислым газом, связывающим питательные компоненты AVA (магний, кальций и микроэлементы) в труднорастворимые карбонаты;

8. Электрохимические явления, возникающие на поверхности гранул AVA в процессе растворения, обусловленные, с одной стороны, процессами гидролитического разрыва мостиковых связей … – P – O – P – O – P – … с внедрением молекул воды и образованием кислотных групп… – P – O H H O – P – O – P – …, понижающих pH на поверхности гранул AVA, а, с другой стороны, переходом в раствор катионов калия, магния, кальция и микроэлементов, что повышает pH в

периферийных областях раствора за пределами двойного электрического слоя. Изменяя состав и структуру стекла, можно добиться изменения кислотно-основных характеристик почвенных растворов как в сторону увеличения, так и уменьшения значений pH в пределах 5 – 8, улучшая структуру почвы. Само влияние локальных электрических полей на развитие корневой системы растений детально не исследовано, но можно предположить, что оно имеет существенное значение, причем различное для разных растений;

9. Электрохимические явления на поверхности корневой системы растений, связанные с быстрым потреблением катионов, например калия. В результате возможно уменьшение pH и возникновение электрического потенциала на границе клетки. Требование электронейтральности, как правило, достигается за счет захвата анионов, присутствующих в AVA или присутствующих в почве нитратных и гидрокарбонатных анионов;

10. Геометрические факторы, влияющие на растворение гранул AVA.

Сам процесс растворения гранул AVA 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. Поскольку возникает баланс между скоростью перехода компонентов разрушенного слоя в раствор и выщелачиванием компонентов стекла с образованием разрушенного слоя, можно указать следующие четыре предельных случая:

1. При высоких температуре и влажности можно ожидать постоянной во времени стационарной для конкретного типа AVA толщины разрушенного слоя, так как он растворяется и образуется вновь достаточно быстро с равными скоростями;

2. Понижение влажности будет сопровождаться замедлением процесса растворения, вследствие насыщения прилегающего к грануле раствора. Однако диф-

фузионные процессы на границе разрушенного слоя и неповрежденной части гранулы при достаточно высокой температуре будут продолжаться, что приведет к росту толщины разрушенного слоя и соответственно при повышении влажности процесс в последующий период растворения будет идти быстрее. Толщина разрушенного слоя при этом будет снижаться, и стремиться к стационарному значению;

3. При низкой температуре и высокой влажности вследствие замедления диффузионных процессов и интенсивного растворения толщина разрушенного слоя будет уменьшаться, а процесс растворения в целом замедляться;

4. Понижение температуры и влажности, например, вследствие замерзания воды или при $t = 0\ ^{o}\mathrm{C}$, должно привести к прекращению процессов как растворения разрушенного слоя, так и его образования ввиду снижения как скорости диффузионных процессов, так и конвекционных явлений.

Таким образом, гранула «дышит» во времени в зависимости от климатических условий.

Исходя из проведенного рассмотрения, можно ожидать [268], что 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_s пропорционален числу частиц на поверхности N_s, способных к спонтанному переходу в раствор в начальный момент времени $\tau = 0$. Число частиц N, не растворившихся при произвольном времени τ, определяется уравнением спонтанного процесса растворения

$$N = N_s e^{k\tau}.$$

Таким образом, N_s величина переменная, зависящая от типа стекла, гранулометрического состава в начальный момент времени и изменяющаяся в процессе растворения.

В начальный период (до достижения стационарного значения) N_s растет, а затем по мере уменьшения размера гранулы уменьшается. Влажность определяет

степень насыщенности раствора вокруг гранулы, которая автоматически влияет на кинетику растворения разрушенного слоя, содержащего N_s частиц компонентов в его объеме.

Таким образом, возможен переход от числа частиц на поверхности к объему разрушенного слоя и потере массы гранулой стеклообраного удобрения.

Аппроксимируя гранулу сферой, запишем элементарные соотношения (4.2-4.4),

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3, \quad S = 4\,\pi R^2, \quad S = \sqrt[3]{\pi V^2}, \quad S / V = 3 / R,$$

$$V_n = \frac{4}{3}\pi\left(R - h\right)^3 = \frac{4}{3}\,\pi\left(R^3 - 3R^2h + 3Rh^2 - h^3\right)$$

$$V = V_s + V_n\,,$$

$$V_s = \frac{4}{3}\pi\left(3R^2h - 3Rh^2 + h^3\right), \tag{4.2}$$

$$V / V_s = R^3\left(3R^2h - 3Rh^2 + h^3\right)^{-1}, \tag{4.3}$$

$$V_n / V_s = R^3\left(3R^2h - 3Rh^2 + h^3\right)^{-1} - 1\,, \tag{4.4}$$

где V, S и R – объем, площадь поверхности и радиус гранулы в начальный момент времени соответственно; h – толщина разрушенного слоя; V_n – внутренний объем гранулы, не затронутый процессами разрушения.

Рассмотрим случай стационарного растворения крупных гранул радиусом 2 – 10 мм.

В этом случае, пренебрегая в выражениях (4.3), (4.4) членами $3Rh^2$ и h^3, при $h \to 0$ получаем (4.5)

$$V_s / V \to 3h / R \to 0 \tag{4.5}$$

и

$$V_n / V_s \to \left(R / 3h\right) - 1 \to \infty\,. \tag{4.6}$$

Из выражения (4.6) видно, что с увеличением толщины разрушенного слоя при размерах гранул AVA 2 – 10 мм величина V_n / V_s убывает.

Для гранул с радиусом менее 1 мм возможен случай, когда $h \to R$. Тогда из выражений (4.3) и (4.4) соответственно получаем (4.7-4.8),

$$V_s / V \to 1, \tag{4.7}$$

а

$$V_n / V_s \to 0. \tag{4.8}$$

Перейдем от объемных соотношений к массовым. Примем начальную массу гранулы, равной m_0, а массу гранулы в момент времени τ, соответствующий растворению разрушенного слоя V_s, равной m.

Из выражения (4.2) при $R > h$ имеем (4.9)

$$V_s = 12R^2h.$$

Так как масса разрушенного слоя $\Delta m = V_s\rho$, то

$$\Delta m = 12\rho R^2 h, \tag{4.9}$$

где ρ – плотность разрушенного слоя.

Как было показано, в кинетической области растворение гранул AVA протекает в соответствии с кинетическими уравнениями формальной кинетики для реакций первого порядка (4.1).

Константа скорости растворения по своему смыслу – это вероятность отрыва частиц и их перехода в раствор. Этот элементарный акт происходит либо с неповрежденной поверхности S (в начальный момент времени), либо в разрушенном слое толщиной h. Процесс перехода от неповрежденной поверхности к разрушенному слою является диффузионно-кинетическим. Время установления равновесия между растворением поверхностных слоев в почвенных растворах и продвижением разрушенного слоя в глубину гранулы зависит от состава стекла, температуры и насыщенности прилегающего к поверхности гранулы почвенного рас-

твора. Величина h – переменная, а удельная поверхность гранулы S/V или $S\rho/m_0$ (ρ – плотность гранулы) в момент времени $\tau = 0$ задается гранулометрическим составом.

Считая, что область взаимодействия почвенного раствора с поверхностными частицами гранулы постоянна и равна 3 – 5 атомарным слоям ϑ независимо от таких факторов, как температура и влажность, меняющих только частоту актов, а не их вероятность W в единицу времени, приходим к выводу, что константа скорости этого процесса $k' = W/\vartheta$, $с^{-1}см^{-3}$. Отсюда (4.10)

$$\ln\frac{m_0}{m} = k'V_s\tau, \tag{4.10}$$

где $k'V_s = k$.

Определяя из выражения (4.5) V_s, подставляя в него объем гранулы в начальный момент времени $V = \frac{4}{3}\pi R^3$, а затем, внося полученное значение V_s в равенство (4.10), имеем (4.11)

$$\ln\frac{m_0}{m} = k'4\pi hR^2\tau. \tag{4.11}$$

Из формулы (4.11) следует, что в первом приближении экспериментально определяемая константа скорости растворения k' должна возрастать с уменьшением размера (радиуса R) гранулы.

Рассмотрим поведение полного объема гранулы при растворении. В начальный момент времени $\tau = 0$, как уже отмечалось,

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3.$$

В момент времени τ

$$V_\tau = \frac{4}{3}\pi\left(R - X\right)^3 = \frac{4}{3}\pi R^3 - 4\pi R^2X + 4\pi RX^2 - \frac{4}{3}\pi X^3,$$

где X – толщина слоя, перешедшего в раствор (объем гранулы уменьшается). При $R >> X$

$$V_\tau = \frac{4}{3}\pi R^3 - 4\pi R^2 X .$$

Изменение объема гранулы в момент времени τ составляет (4.12)

$$\Delta V = V - V_\tau = 4\pi R^2 X \quad \text{и} \quad X = \frac{\Delta V}{4\pi R^2} . \tag{4.12}$$

Процесс растворения гранулы AVA при постоянной температуре и влажности целиком определяется свойствами поверхностного слоя V_s и соотношением V_s / V, которое растет с уменьшением размеров гранул. Начальные условия задаются условиями гранулирования, так как чем меньше размер гранул, тем больше суммарное значение V_s при постоянной массе. Очевидно, что в процессе растворения масса гранулы и ее объем убывают, вследствие этого V_s также убывает, однако V_s / V возрастает. Действительно, при $R >> h$ из выражения (4.2) имеем $V_s = 4\pi R^2 h$, в то время как $V = \frac{4}{3}\pi R^3$. Из этого следует, что эффективная константа скорости растворения (обозначим ее q), получаемая экспериментально из выражения $\ln \frac{m_0}{m} = q\tau$, – величина переменная и должна уменьшаться с ростом V_s / V ввиду общего уменьшения массы и объема гранулы, находящейся в контакте с почвенным раствором.

Следует отметить, что количество растворителя и конвекционные явления в растворе непосредственно вблизи гранул должны влиять на кинетику растворения. В предельном случае высокой влажности и большой конвекции при произвольном значении q имеем $m = m_0 e^{-q\tau}$. В раствор переходит $m_0 - m = m_0\left(1 - e^{-q\tau}\right)$ массы гранул, создавая на поверхности в почвенном растворе концентрацию веществ питания растений $c_i = \Delta m / V_{solv}$ (V_{solv} – объем растворителя). При этом возникает постоянный градиент концентрации $\operatorname{grad} c$ за пределами гранулы AVA.

При $c_i << c_0$ (c_0 – концентрация насыщения) растворение идет спонтанно и определяется свойствами растворяющихся гранул вещества и их гранулометрическим составом $(\text{grad}\, c = \text{const})$. В другом предельном случае $c_i \to c_0$, $\text{grad}\, c \to 0$ и растворение должно прекратиться, так как при этом $\Delta m \to 0$, а это возможно только при $q \to 0$.

На основании проведенного рассмотрения исходя из выражения (4.11) можно предложить формулу для обработки экспериментальных результатов по исследованию кинетики растворения фракций AVA, различающихся по гранулометрическому составу (4.13)

$$\ln \frac{m_0}{m} = QhR^2\tau, \tag{4.13}$$

которая, с учетом выражения (4.9), преобразуется к виду (4.14)

$$\ln \frac{m_0}{m} = Q\Delta m\tau, \tag{4.14}$$

где Q – обобщенная константа скорости растворения, включающая все постоянные.

Соотношение (4.13) показывает, что с уменьшением размеров гранул удобрения скорость растворения должна расти. При этом предполагается постоянство количества вносимого AVA, т.е. $m_0 = \text{const}$. Выражение (4.14) можно использовать непосредственно для обработки экспериментальных результатов.

4.2 Динамика растворения стеклообразного удобрения в изолированной и открытой системах

4.2.1 Общая постановка задачи

Рассмотрим стеклообразное удобрение AVA как однородный твердофазный материал [78]. Поверхность материала не имеет микрорельефа. Известна плотность материала ρ. Проанализируем два случая формы образцов, а именно:

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

- сферическая гранула идеальной формы начального 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 эквимолярное, явления селективного выщелачивания и гидролиза отсутствуют. Растворение твердой фазы равномерное, форма твердого материала в процессе растворения сохраняется. Явления сольватации и образования двойного электрического слоя не учитываются.

Известна предельная равновесная растворимость материала в жидкости при заданной температуре $c_{\text{нас}}$. Закон зависимости растворимости от температуры неизвестен.

Диффузия целевого компонента в растворе локально равновесная и подчиняется закону Фика. Известен коэффициент диффузии $D = D_0 \exp\left(E_D / RT\right)$.

Скорость растворения гораздо меньше скорости диффузии (квазистационарное приближение).

4.2.2 Динамика растворения в изолированной системе

Рассмотрим изотермическую изолированную систему «твердая фаза – жидкость» [78]. Пусть в жидкость объемом V, не содержащую целевого компонента, помещают навеску твердого материала массой m_0. Растворение изотермическое при интенсивном перемешивании, обеспечивающем одинаковую концентрацию компонента c во всем объеме раствора.

Определим зависимость массы нерастворенного вещества m от времени τ. Полагаем, что локальная скорость растворения для элемента поверхности твердой фазы определяется законом (4.15)

$$\frac{dm}{d\tau} = -k\left(c_{\text{нас}} - c\right)dS; \quad k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \tag{4.15}$$

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

Для материала в форме плоской пластины общая скорость растворения определяется выражением (4.16)

$$\int_S \frac{dm}{d\tau} dS = -kS\left(c_{\text{нас}} - c\right). \tag{4.16}$$

Масса нерастворенного вещества m связана с концентрацией соотношением

$$\Delta m = m_0 - m = Vc,$$

Откуда (4.17)

$$\frac{dm}{d\tau} = -kS\left(c_{нас} - \frac{\Delta m}{V}\right). \tag{4.17}$$

После интегрирования выражения (4.17) и проведения несложных преобразований получаем (4.18)

$$\Delta m = Vc_{\text{нас}}\left(1-\exp\left(-kS\tau\right)\right) = Vc_{\text{нас}}\left(1-\exp\left(-\frac{km_0\tau}{\rho d_0}\right)\right). \quad (4.18)$$

Время полного растворения (4.19)

$$\tau_{\text{полн}} = -\frac{\ln\left(1-\frac{m_0}{Vc_{\text{нас}}}\right)}{kS} = -\frac{m_0\ln\left(1-\frac{m_0}{Vc_{\text{нас}}}\right)}{kd_0\rho}. \quad (4.19)$$

Если пренебречь зависимостью $c_{\text{нас}}$ от T, то температурная зависимость имеет вид (4.20)

$$\tau_{\text{полн}}\left(T\right) = A\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right). \quad (4.20)$$

Пример температурных зависимостей, нормированных на значение в точке, соответствующей максимальной температуре (60 °C), приведен на рисунке 4.7.

Для материала в форме гранулы площадь контакта с жидкостью изменяется в процессе растворения в зависимости от текущего радиуса гранулы (4.21)r

$$\int_S \frac{dm}{d\tau}dS = -4\pi r^2 k\left(c_{\text{нас}}-c\right). \quad (4.21)$$

Материальный баланс процесса можно представить в виде (4.22)

$$m_r - m = \frac{4}{3}\pi\rho\left(r_0^3 - r^3\right) = Vc, \quad (4.22)$$

Откуда (4.23)

$$\frac{dm}{d\tau} = \frac{4}{3}\pi\rho\frac{d}{d\tau}\left(r_0^3 - r^3\right) = 4\pi\rho r^2\frac{dr}{d\tau}, \quad (4.23)$$

а следовательно (4.24),

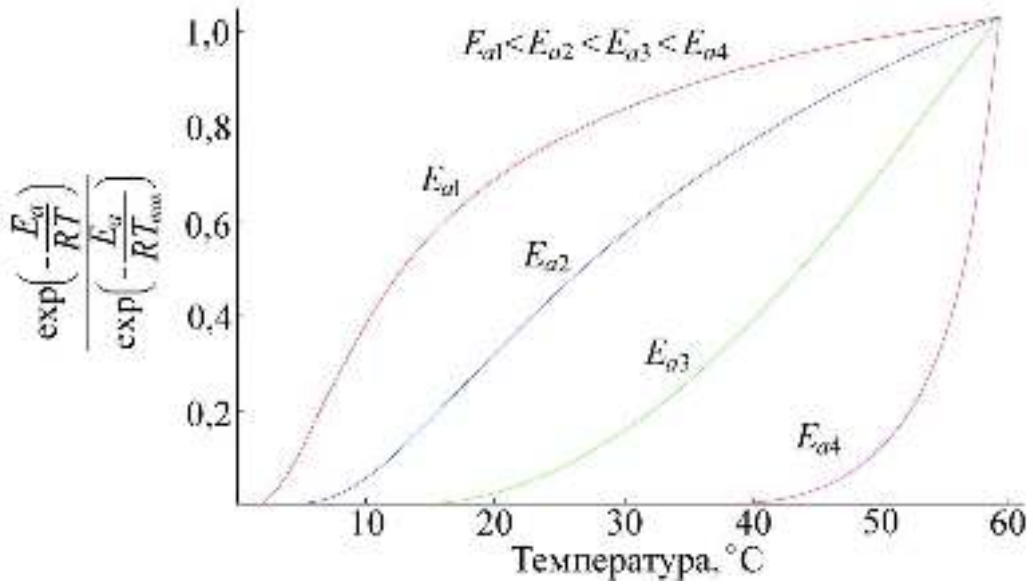


Рисунок 4.7 – Температурная зависимость времени полного растворения, нормированная на его значение при максимальной температуре

$$\frac{dr}{d\tau} = -k\left(\frac{c_{\text{нас}}}{\rho} - \frac{4}{3V}\pi\left(r_0^3 - r^3\right)\right). \tag{4.24}$$

Точное решение дифференциального уравнения (4.24) удается представить только для случая $Vc_{\text{нас}} > \frac{4}{3}\pi\rho r_0^3 = m_0$, т.е. когда объем жидкости достаточен для полного растворения твердой фазы.

Обозначим

$$\frac{3c_{\text{нас}}V}{4\pi\rho} = A;\ \ \left(A - r_0^3\right)^{1/3} = B.$$

Решая дифференциальное уравнение (4.24) с учетом введенных обозначений, получим (4.25)

$$\tau = -\frac{V}{8\pi kB^2}\left(2\ln\left[\frac{r+B}{r_0+B}\right] - \ln\left[\frac{r^2 - rB + B^2}{r_0^2 - r_0B + B^2}\right] + \right.$$
$$\left. +2\sqrt{3}\left(\text{arctg}\left[\frac{2r-B}{B\sqrt{3}}\right] - arctg\left[\frac{2r_0 - B}{B\sqrt{3}}\right]\right)\right). \tag{4.25}$$

Подставив в выражение (4.25) $r = 0$, после несложных преобразований получим выражение для времени полного растворения (4.26)

$$\tau_{\text{полн}} = -\frac{V}{24\pi k B^2}\left(6\ln\left[r_0 + B\right] - 3\ln\left[r_0^2 - r_0 B + B^2\right] + 6\sqrt{3}\,\text{arctg}\left[\frac{2r_0 - B}{B\sqrt{3}}\right]\right). \quad (4.26)$$

4.2.3 Динамика растворения в открытой системе

Рассмотрим изотермическую систему «твердая фаза – слой жидкости – поглотитель» [78].

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. Полагаем, что локальная скорость растворения для элемента поверхности твердой фазы определяется законом (4.15). 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 (4.27)

$$D\frac{dc}{dx}\Big|_S = -k\left(c_{нас} - c\big|_S\right). \quad (4.27)$$

Знак «минус» указывает на направление потока вещества внутрь жидкого слоя. На поверхности гранулы существует слой жидкости постоянной толщины *h*. Толщина слоя может определяться физико-химическими условиями, либо рассматриваться как параметр системы. В частности, толщину слоя можно оценивать с помощью изотермы полимолекулярной адсорбции БЭТ. Растворимый компонент поглощается и выделяется только на границах слоя.

Диффузия в жидком слое описывается вторым законом Фика

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} - D\nabla^2 c = 0.$$

Ограничимся рассмотрением квазистационарного приближения, когда поле концентрации в жидком слое устанавливается много быстрее растворения. Тогда $\frac{\partial c}{\partial \tau} = 0$, и второй закон Фика приобретает форму уравнения Лапласа $\nabla^2 c = 0$.

На внешней поверхности жидкого слоя происходит поглощение растворенного компонента. Закон поглощения неизвестен. Из практических соображений необходимо задавать граничное условие потока концентрации. Скорость поглощения, как правило, зависит от концентрации (чем меньше концентрация, тем меньше скорость поглощения; при нулевой концентрации скорость поглощения нулевая). Поэтому зададим на наружной поверхности жидкого слоя условие третьего рода

$$D\frac{\partial c}{\partial x}\Big|_S = -b(T)c\Big|_S,$$

где b неотрицательная функция, характеризующая локальную скорость поглощения.

Определим стационарный профиль концентрации растворенного компонента в жидком слое и зависимость массы нерастворенного вещества m от времени τ. При этом рассмотрим две формы образцов: плоскую пластину и сферическую гранулу.

В случае плоской пластины имеем простейший случай плоскопараллельной симметрии. Система уравнений (4.28)

$$\begin{aligned} &\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0, \\ &D\frac{\partial c}{\partial x}\Big|_{d_0} = -k\left(c_{нас} - c\right)\Big|_{d_0}, \\ &D\frac{\partial c}{\partial x}\Big|_{d_0+h} = -bc\Big|_{d_0+h} \end{aligned} \qquad (4.28)$$

дает линейное решение для профиля концентрации (4.29)

$$\frac{c(x)}{c_{\text{нас}}} = 1 - \frac{\frac{D}{k} - d_0}{\frac{D}{k} + \frac{D}{b} + h} - \frac{x}{\frac{D}{k} + \frac{D}{b} + h}. \tag{4.29}$$

Следовательно, скорости растворения и поглощения одинаковы (4.30)

$$\Delta m = m_0 - m = \frac{c_{\text{нас}} DS}{\frac{D}{k} + \frac{D}{b} + h} \tau. \tag{4.30}$$

При этом относительная концентрация компонента у поверхности гранулы (4.31)

$$\frac{c(d_0)}{c_{\text{нас}}} = 1 - \frac{\frac{D}{k}}{\frac{D}{k} + \frac{D}{b} + h} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{k}{b} + \frac{kh}{D}} \tag{4.31}$$

увеличивается с ростом k и h и уменьшается с ростом b и D.

В случае сферической гранулы имеем сферическую симметрию. Схематическое изображение гранулы со слоем жидкости постоянной толщины приведено на рисунке 4.8.

Система уравнений (4.32)

$$\begin{aligned} & r^{-2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} c(r) = 0, \\ & D \frac{\partial c}{\partial x}\Big|_{d_0} = -k\left(c_{нас} - c\right)\Big|_{d_0}, \\ & D \frac{\partial c}{\partial x}\Big|_{d_0+h} = -bc\Big|_{d_0+h} \end{aligned} \tag{4.32}$$

дает решение для профиля относительной концентрации (4.33)

$$\frac{C(r)}{c_{\text{нас}}} = \frac{r_0^2 \left(\frac{kb}{D^2} R^2 \frac{1}{r} + \frac{k}{D}\left(1 - \frac{bR}{D}\right)\right)}{\frac{b}{D} R \left(h\left(\frac{kr_0}{D} + 1\right) + r_0 \right) + \frac{kr_0^2}{D}}. \tag{4.33}$$

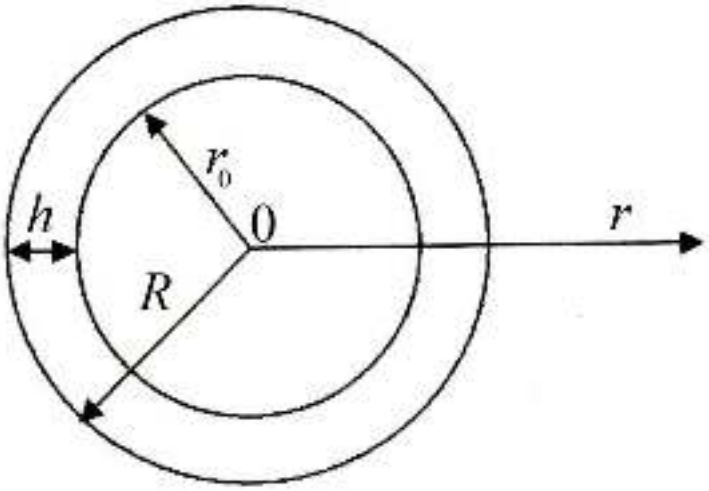


Рисунок 4.8 – Схематическое изображение гранулы
со слоем жидкости постоянной толщины

Отсюда условием неотрицательности решения при любых значениях r является $b < D / R$.

Используя соотношение материального баланса (4.22), можно выразить связь времени растворения с радиусом гранулы (4.34)

$$\tau = \frac{\rho}{bc_{\text{нас}}}\left[h^2\left(\frac{1}{h+r}-\frac{1}{h+r_0}\right)+\left(1+\frac{b}{k}+\frac{bh}{D}\right)(r_0-r)+h\left(2+\frac{bh}{D}\right)\ln\left(\frac{h+r}{h+r_0}\right)\right]. \quad (4.34)$$

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

В случае, если толщина жидкого слоя гораздо больше радиуса гранулы, получим (4.35)

$$\lim_{h\to\infty}\tau = \frac{D\rho}{2kc_{\text{нас}}}(r_0-r)\left(\frac{k}{D}(r_0+r)-2\right). \quad (4.35)$$

В случае, если толщина жидкого слоя гораздо меньше радиуса гранулы, получим (4.36)

$$\lim_{h\to 0}\tau = \frac{D\rho}{c_{\text{нас}}}\frac{k+b}{kb}(r_0-r) \quad (4.36)$$

4.2.4 Исследование процесса перехода катионов и анионов стекла в раствор. Модель растворения стеклообразного удобрения с учетом взаимодиффузии

Для успешного применения стеклообразного удобрения AVA необходим более глубокий анализ кинетики растворения на уровне выхода в раствор элементов. Нами проведено разделение катионов $\left(K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}\right)$ и анионов $\left(PO_3^-\right)$ [263; 84] методом КЭ.

Физические принципы метода КЭ состоят в следующем. Внутренняя поверхность кварцевого капилляра *1* (рисунок 2.9) содержит на своей поверхности почти исключительно силоксановые группы >Si=O. При контакте с ведущим электролитом (pH >2,5) силоксановые группы подвергаются гидролизу и образуют силанольные группы, которые затем гидратируются (рисунок 4.9). За счет диссоциации поверхностных силанольных групп образуется отрицательно заряженный слой, и на границе раздела «кварц – водный раствор электролита» («ведущий» или буферный) возникает двойной электрический слой (д. э. с.). Первую обкладку д. э. с. составляют отрицательно заряженные гидратированные силанольные группы. В приповерхностном слое электролита к отрицательно заряженной поверхности кварца примыкают гидратированные катионы, которые образуют вторую обкладку д. э. с. Из-за электростатического взаимодействия с поверхностью часть катионов, так же как и силанольные группы, частично «теряет» воду,

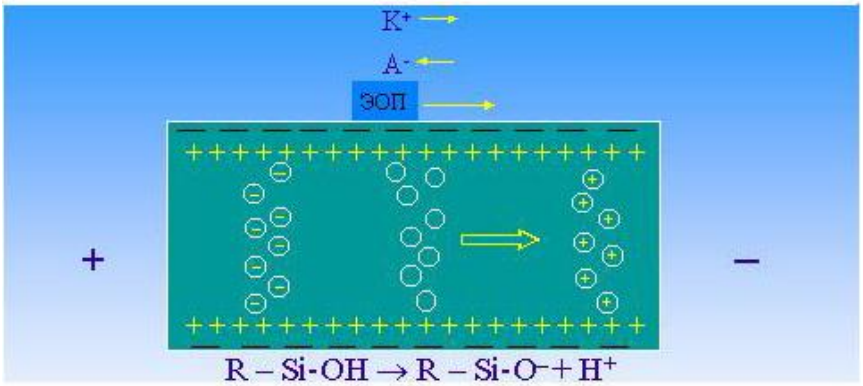


Рисунок 4.9 – Движение частиц внутри кварцевого капилляра

в результате чего первый слой катионов, непосредственно контактирующий с поверхностью, становится весьма малоподвижным – «неподвижный» слой. Остальная часть нейтрализующих заряд поверхности катионов распространяется в толщу раствора, образуя «диффузную часть» обкладки д. э. с.. Чем она больше, тем большая часть положительного заряда диффузного слоя перемещается в неподвижный слой, и тем меньшей становится толщина диффузного слоя. Исследования ведутся при толщине д. э. с. в среднем 30 – 50 мкм. Таким образом, вся жидкость, заполняющая капилляр, представляет собой диффузную часть д. э. с. В системе, реализующей метод КЭ, капилляр, заполненный раствором ведущего электролита, своими концами опущен в два содержащих тот же электролит сосуда *2*, в которые введены электроды (рисунок 2.9). Электролит, как уже указывалось, должен обладать «буферными» свойствами. С одной стороны, он должен воспрепятствовать изменению состава раствора в приэлектродных пространствах, с другой – стабилизировать компоненты пробы на время анализа.

При наложении электрического поля, направленного вдоль канала капилляра *1* (рисунок 2.9), в капилляре возникает движение носителей электрических зарядов во взаимно противоположных направлениях. Так как в диффузной части д. э. с. присутствует избыточная концентрация катионов, то их движение увлекает за собой вследствие молекулярного сцепления и трения всю массу жидкости в капилляре. В капилляре устанавливается стационарное состояние, при котором через капилляр протекает постоянный «электроосмотический поток» (ЭОП), на который накладывается взаимно противоположная электромиграция катионов и анионов. Если в капилляр со стороны анода ввести небольшой объем раствора пробы (20 нл), то эта «зона» будет переноситься ЭОП в сторону катода. На время нахождения в капилляре зона пробы будет находиться в поле напряжения, произойдет разделение в соответствии с электрическими подвижностями каждого иона пробы. В сторону детектора *4* (рисунок 2.9) перемещается зона раствора, в которой находятся индивидуальные ионы пробы. Происходит детектирование

концентраций, обработка данных и запись. Полученная электрофореграмма становится основой для качественного и количественного анализа.

На рисунке 4.10 представлена электрофореграмма катионов образцов AVA в моменты растворения при температуре 60^0 С. В составе исследуемых проб раствора содержались однозарядные $\left(K^+\right)$ и двухзарядные $\left(Mg^{2+}, Ca^{2+}\right)$ катионы. 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). Последовательность выходов ионов в процессе измерения из капилляра (не из стекла в раствор!) для каждого из моментов растворения в зависимости от индивидуальной скорости электромиграции определялась градуировочной зависимостью. Принцип электрофоретического разделения частиц в поле высокого напряжения (до 10 кВ) позволяет утверждать, в свою очередь, что в таком случае на выходе из капилляра мы имеем конкретно интересующий нас, а не комплексный ион.

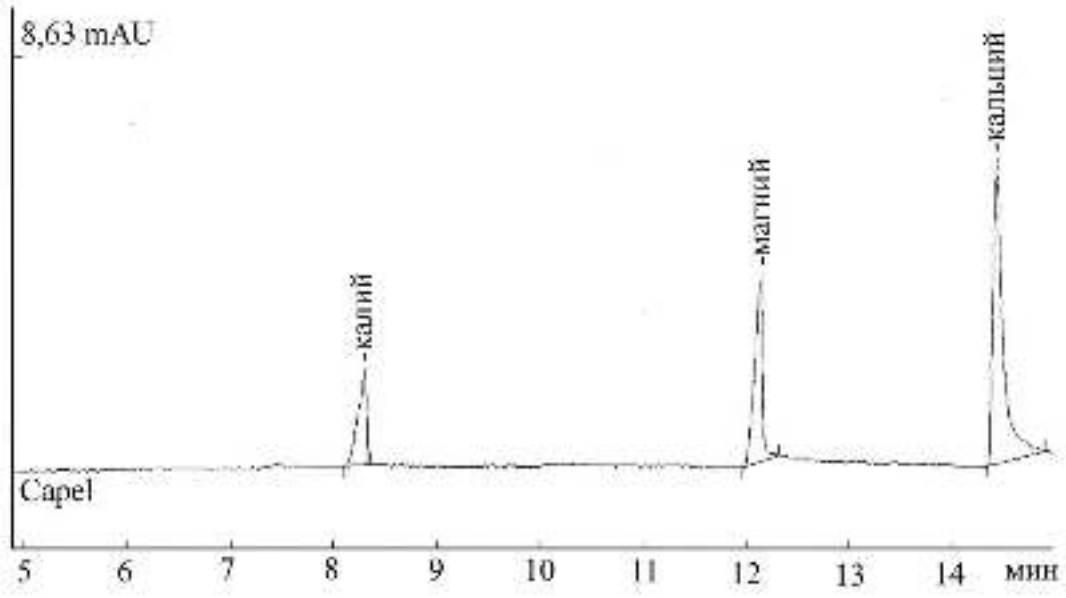


Рисунок 4.10 – Электрофореграмма выхода катионов в раствор из стеклообразного AVA

Нами проведено исследование кинетики выхода катионов и анионов из стеклообразного удобрения AVA в раствор (рисунки 4.11, 4.12).

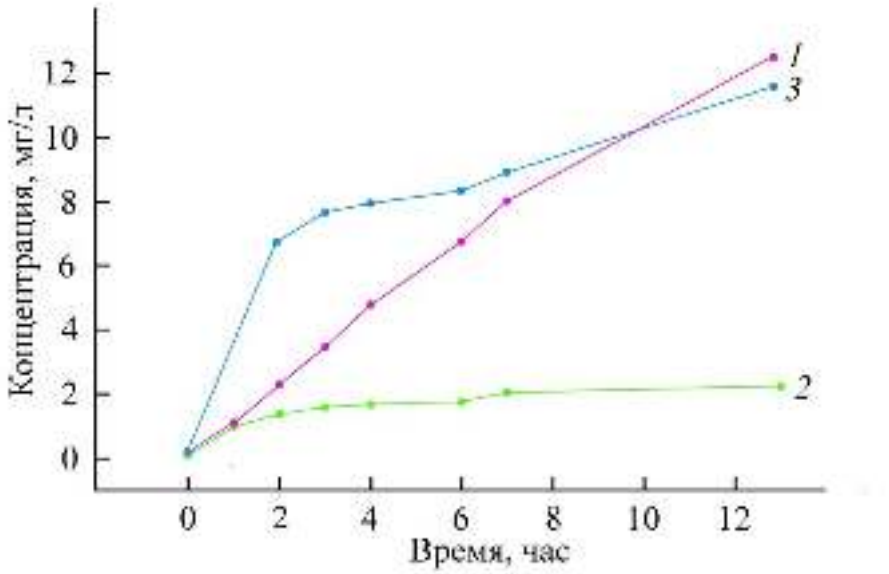


Рисунок 4.11 – Зависимость концентрации катионов в растворе от времени:

1 – K^+; *2* – Mg^{2+}; *3* – Ca^{2+}

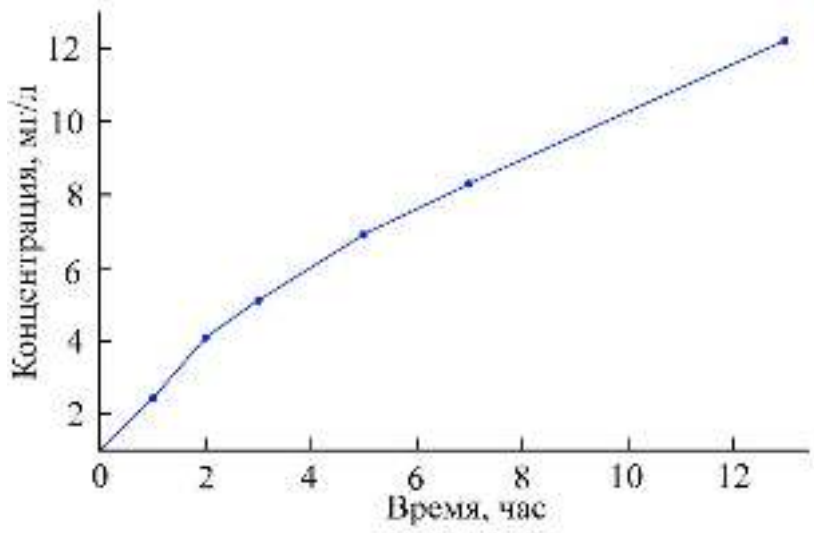


Рисунок 4.12 – Зависимость концентрации анионов PO_3^- от времени

Были получены результаты измерений концентраций катионов $\left(K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}\right)$ в растворе в зависимости от времени растворения и температуры (рису-

нок 4.13). Сравнение зависимостей относительной концентрации c/c_0 от времени для стекла в системе $KPO_3 - CaO$ и образцов AVA (рисунок 4.14) говорит в пользу повышения химической устойчивости фосфатного стекла к H_2O при добавлении двухзарядных ионов- модификаторов Mg^{2+}, Ca^{2+},

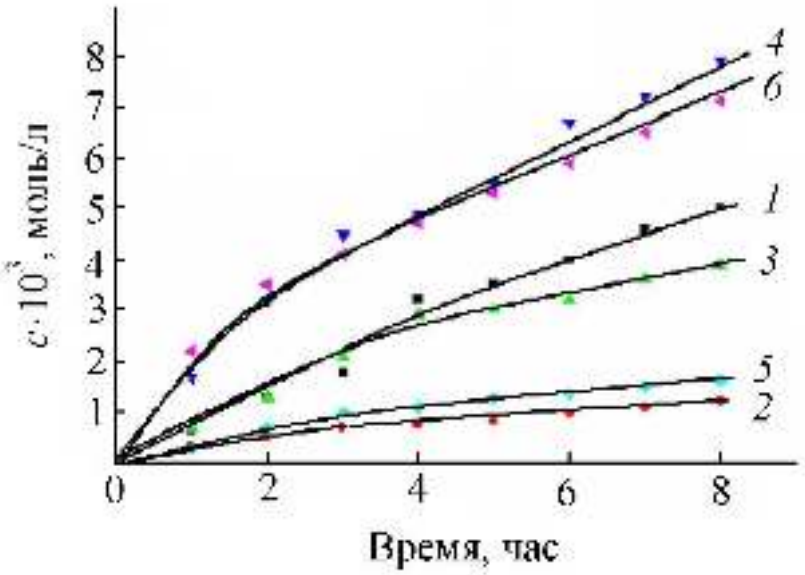


Рисунок 4.13 – Зависимость концентрации катионов
в растворе от времени при 20 °С (*1*, *2*, *3*)
и 40 °С (*4*, *5*, 6):
1, 4 – K^+; *2*, *5* – Mg^{2+}; *3*, *6* – Ca^{2+}

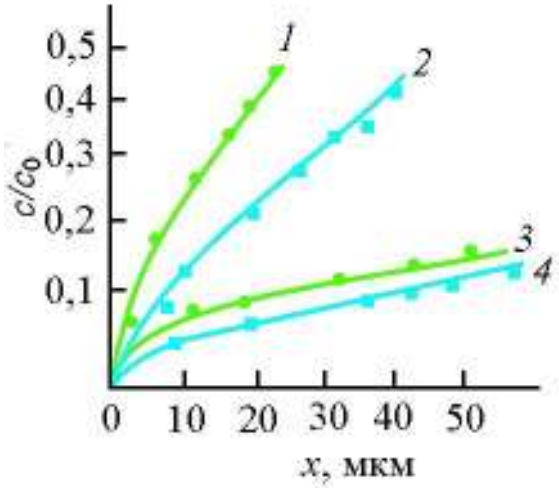


Рисунок 4.14 – Профили концентрации катионов
(экспериментальные данные) в разрушенном слое стекла
системы $KPO_3 - CaO$ (*1*, *2*) и AVA (*3*, *4*):
1, 3 – K^+; *2, 4* – Ca^{2+}

в результате образованных в процессе синтеза стеклообразной системы K_2O – MgO – CaO – P_2O_5 устойчивых квадруполей с участием однозарядных и двухзарядных ионов.

Это будет приводить к относительной задержке выхода двухзарядных ионов и, как следствие, к увеличению химической устойчивости всего стекла. После растворения 10% исходной массы образцов на концентрационных зависимостях наблюдается снижение скорости перехода катионов в раствор, что косвенно свидетельствует о наличии нескольких механизмов растворения. Переходная область для доли растворенного вещества составляет от 2 до 10% в зависимости от температуры. С изменением температуры растворения на 20 °С происходит существенное смещение переходной области для двухзарядных катионов Mg^{2+} и Ca^{2+}, в то время как для ионов K^+ оно менее выражено.

Определение анионного состава растворов стеклообразных образцов методом КЭ осложняется процессами гидролиза структурных группировок в растворе. Образцы AVA могут содержать метафосфаты, дифосфаты (линейной и циклической структуры), мономерные и полимерные образования. Увеличение концентрации катионов в растворе, перешедших из твердой фазы стекла в этот же период растворения, будет приводить к изменению pH раствора и к увеличению средней длины полифосфатных цепочек в растворе и, как следствие, к смещению пика фосфата на электрофореграмме (рисунок 4.15).

На рисунке 4.16 показаны характерные профили концентрации катионов Me^+ и Me^{2+} в разрушенном слое фосфатных и силикатных стекол. Профили ионов калия в стекле системы KPO_3 – CaO (рисунок 4.14), демонстрируют форму, характерную для стекол с очень малой толщиной выщелоченного слоя I на рисунке 4.16. Профили ионов калия и кальция в AVA (рисунок 4.14) относятся к смешанным типам (III на рисунке 4.16), соответствующим малорастворимым стеклам (нет ярко выраженного выщелоченного слоя), однако процесс выщелачивания однозарядных ионов все же можно наблюдать в первые часы растворения (растворение до 3 % от массы исходного образца стекла), его толщина менее 10 мкм.

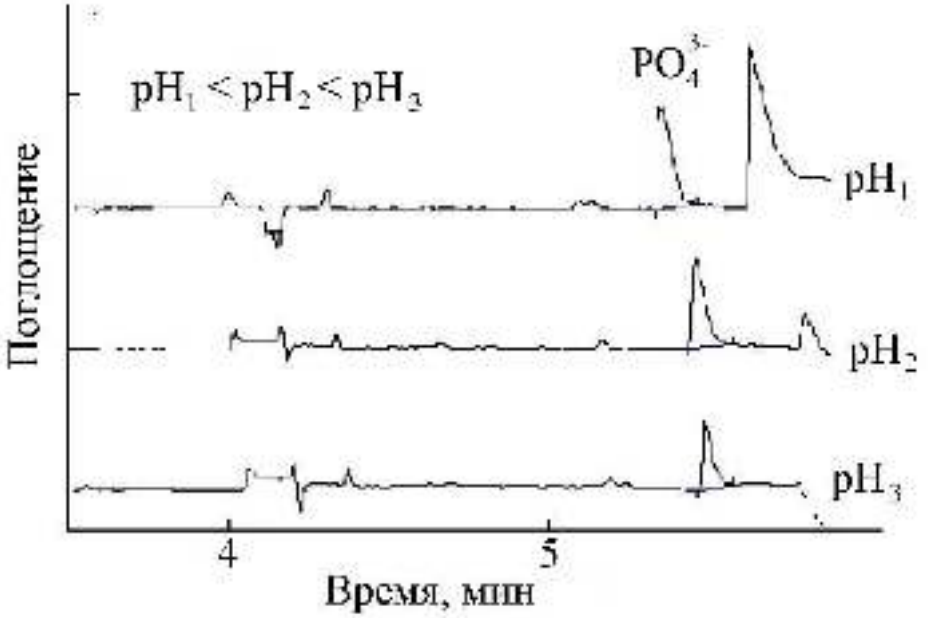


Рисунок 4.15 – Смещение пика выхода фосфат-ионов
для образца стеклообразного удобрения

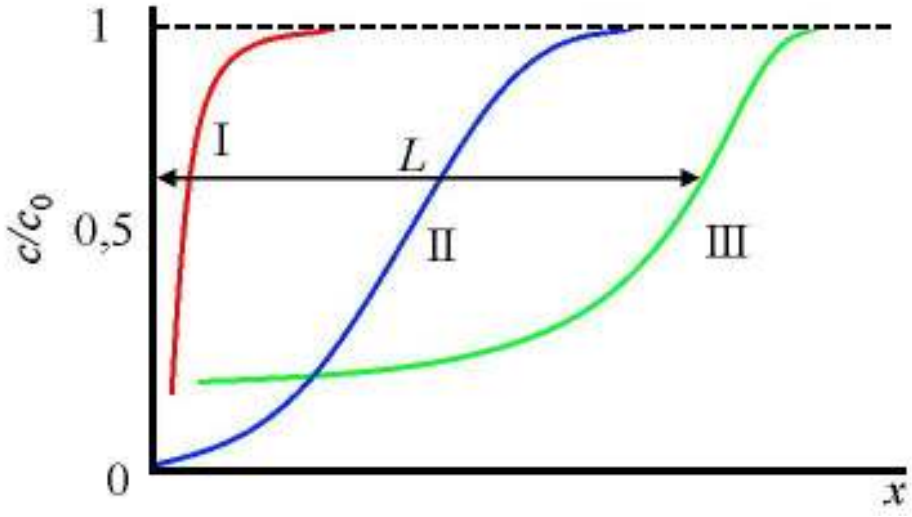


Рисунок 4.16 – Характерные типы профилей концентрации
катионов в разрушенном слое фосфатных
и силикатных стекол:
I – отсутствие выщелоченного слоя; II – выщелачивание;
III – смешанный тип

Изменение концентраций анионов и катионов в растворе в дальнейшем обусловлено влиянием гидролитического распада анионной сетки, вероятность обнару-

жить выщелоченные слои уменьшается. На зависимостях концентрации различных ионов от времени (при двух температурах растворения) для образцов AVA (рисунок 4.13) можно выделить два характерных участка. В зависимости от условий растворения переходная область между ними смещается. В первые часы (растворение 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. Наблюдается проникновение ионов и молекул растворителя в толщу стекла (в ионообменной области разрушенного поверхностного слоя происходит более вероятный обмен ионов H^+ с однозарядными ионами K^+). По мере увеличения относительной концентрации проникающих ионов из раствора внутри ионообменного слоя идет реакция гидролитического распада. Начиная с растворения 10 % от исходной массы стеклообразного удобрения , наблюдается возрастание скорости реакции распада на поверхности, что переводит реакцию из «диффузионной области» в «кинетическую область», где процесс растворения подчиняется реакции первого порядка.

В разделе 4.1 отмечалось, что линейный характер зависимости $\ln\frac{m_0}{m} = f(\tau)$ имеет место лишь тогда, когда процесс растворения протекает в кинетической области. В случае, когда значительную роль начинает играть диффузионное торможение, зависимость $\ln\frac{m_0}{m} = f(\tau)$ отклоняется от линейной. Результаты исследования методом КЭ подтверждают существенное влияние диффузионных процессов на характер кинетических зависимостей профилей концентрации ионов. Поэтому наряду с уже рассмотренными в настоящей главе моделями растворения AVA необходимо было проанализировать модель растворения сферических гранул AVA с учетом взаимодиффузии.

Рассмотрим модель растворения стеклообразной гранулы, учитывающую процессы взаимодиффузии с ионами водорода однозарядных и двухзарядных ионов A и B. Для решения уравнений, описывающих растворение сферической гранулы фосфатного стекла в этом случае, введем следующие условия:

1. Величина потока диффундирующего вещества определяется мгновенным значением (вдоль оси x) градиента химического потенциала (grad μ);

2. Имеет место независимость потоков разных частиц (A и B);

3. Перенос происходит лишь в результате диффузии.

Уравнение для потоков взаимодиффундирующих ионов можно представить через поток для случая $i=1$ в рамках одномерной диффузии вдоль оси x (4.37)

$$J_i = -D_{12}\left(\partial c_i / dx\right) + v_h c_i \tag{4.37}$$

где c_i – концентрация ионов в стекле, моль/л; v_h – скорость продвижения фронта гидролиза с^{-1}; D_{12} – коэффициент взаимодиффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; x, м – координата точки в поверхностном слое, в которой рассматривается накопление или убыль.

В процессе растворения будет происходить приращение толщины измененного слоя $\Delta l(\tau)$, в образовании которого есть вклад процессов взаимодиффузии и гидролиза за вычетом убыли при растворении стекла. Скорость движение фронта разрушения v_f вглубь стеклообразной гранулы соответственно будет определяться скоростями взаимодиффузии v_D, гидролиза v_h, растворения стекла v_{desol}. Тогда для изменения толщины $\Delta l(\tau)$ имеем (4.38)

$$\Delta l(\tau) = \int_0^{\tau}\left(v_D + v_h\right)d\tau - \int_0^{\tau} v_{desol}\,d\tau. \tag{4.38}$$

Динамика процесса растворения фосфатных стекол, исходя из представлений о скоростях, выглядит следующим образом. Соотношения между скоростями v_D, v_h, v_{desol} не только определяют механизмы растворения фосфатных стекол, но и позволяют выделить лимитирующие стадии, упрощающие математические расчеты параметров растворения для данного приближения. Так как при малых временах растворения образование разрушенного слоя определяется величиной v_D и пропорционально $\left(D_{12}/\tau\right)^{0,5}$, то скорость взаимодиффузии должна быстро уменьшаться со временем, и скоро она становится меньше и го-

раздо меньше v_h. Последняя величина довольно медленно уменьшается, стремясь по значению к v_{desol}. Для образцов AVA процессы выщелачивания в результате взаимодиффузии катионов (ионов-модификаторов и ионов водорода) в явном виде наблюдались при исследованиях методом КЭ в короткий промежуток времени – в первые часы растворения (до 0,02 m_0).

Пока суммарная скорость $\left(v_D + v_h\right)$ больше скорости растворения v_{desol}, ионообменный слой продвигается вглубь гранулы, превращаясь в слой II (рисунок 4.16). Так как разрушение с переводом фрагментов измененного слоя запаздывает, толщина слоя II растет, и на границе со слоем I часть слоя растворяется со скоростью v_{desol}. При увеличении времени растворения в зависимости от соотношения между величинами v_D и v_h, определяемыми составом стекла и условиями в растворе (состав, температура), все большую роль в растворении фосфатного стекла играют скорость растворения v_{desol} и скорость гидролиза v_h. Скорость диффузии v_D быстро уменьшается со временем. Для фосфатных стекол рост слоя $\Delta l / \tau$, а также количество ионов, прошедших через площадку S в раствор (обозначим их $Q_{\tau,1}$), становится пропорциональным времени растворения τ.

Для сложных фосфатных стеклообразных систем по полученным экспериментальным данным лимитирующей стадией является реакция гидролиза – конденсации фосфоркислородного каркаса. Запишем диффузионное уравнение (4.37) в молярных долях X_i при предположении о постоянстве объема системы (4.39)

$$\frac{\partial X_i}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} D_{12} \frac{\partial X_i}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} v_h X_i . \qquad (4.39)$$

Уравнение (4.39) может быть решено относительно переходящего из стекла в раствор (тип I на рисунке 4.16) количества ионов Q через 1 см^2 поверхности сферической гранулы за время τ (4.40)

$$Q = \left(2c_i^0 D / v_h\right)\left[\left(\zeta^2 + 0{,}5\right)\mathrm{erf}\zeta + \zeta^2 + \zeta \exp\left(-\frac{\zeta^2}{\sqrt{\pi}}\right)\right] \qquad (4.40)$$

где $\zeta = 0{,}5v_h\tau^{1/2}D^{-1/2}$ – электрокинетический потенциал.

Вводя в выражение для количества ионов, выходящих через единичную площадку (4.40), параметр $z' = \beta\tau^{1/2}D^{-1/2}$ и, заменяя $\mathrm{erf}z' = 1 - \mathrm{erf}z$, получаем (4.41)

$$Q(z') = 2c_i^0 D/\beta = \exp\left(-z'^2\right)\mathrm{erfc}z' - 1 + 2z'/\sqrt{\pi}, \qquad (4.41)$$

где β – коэффициент массопереноса.

В случае $z' > 4\left(\exp\left(-z'^2\right)\mathrm{erfc}z' \to 0\right)$ выражение (4.41) принимает следующий вид (4.42),

$$Q(\tau) = -\delta c_0 + \left(2c_0/\sqrt{\pi}D_{\text{ср}}\right)\tau^{0,5}, \qquad (4.42)$$

где $\delta = D_{\text{ср}}/\beta$.

Оценить порядок и величину коэффициента диффузии $D_{\text{ср}}$ удалось с помощью модельных допущений и экспериментальных данных. Для каждого из выходящих ионов была рассмотрена нестационарная сферическая полубесконечная диффузия, когда реагирующей поверхностью является сфера (гранула стекла). Скорость этого процесса определяется диффузией вещества от поверхности гранулы в раствор. Гетерогенный процесс можно считать достаточно быстрым, тогда из решения уравнения (4.39) для скорости процесса убыли массы гранулы $dm_i/d\tau$ получаем (4.43),

$$S^{-1}\left(dm_i/d\tau\right) = \left(D_i/\pi\right)^{0,5} c_i^0/\tau^{0,5} + Dc_i^0/r, \qquad (4.43)$$

где r – радиус сферической гранулы.

Для длительного периода времени скорость гетерогенного процесса стремится к некоторому значению Dc/r. Из зависимости количества прореагировавшего вещества от времени, можно определить коэффициент диффузии D_i.

Решение уравнения диффузии для случаев селективного выхода катионов вследствие взаимодиффузионных процессов при взаимодействии стекла с раствором и гидролиза сетки стеклообразователя удовлетворительно описывается выра-

жением $Q = a\sqrt{\tau} + b\tau$. Полученная в работе линейная зависимость экспериментально рассчитанного количества выходящего *i*-го компонента (с единицы площади образца) Q_i от корня квадратного из времени воздействия $\sqrt{\tau}$ характерна для большого круга стекол, устойчивых к растворению в воде. Для однозарядных и двухзарядных катионов получена линейная зависимость $Q\left(\tau^{0,5}\right)$ на всем периоде растворения, что подтверждает предположение о механизме взаимодиффузионного обмена. Для фрагментов фосфатной анионной сетки зависимости от времени τ линейны, что определяет гидролитический распад как основной для процесса растворения стекла в более длительный период.

Проведено сравнение моделей, описывающих растворение гранул. Для практического использования найденных решений определены критерии их применимости к конкретным задачам исследований. Описание растворения гранулы модельными функциями без учета взаимодиффузии (см. раздел 4.2.3) не позволяет выделить диффузионной области реакции. По критерию убыли массы гранулы реакция растворения стеклообразного фосфатного удобрения пролонгированного действия – реакция первого порядка.

Учет взаимодиффузии дает общее решение эмпирической формулы (4.44)

$$Q(\tau) = -A + B(T)\tau^k + G(T), \qquad (4.44)$$

где $A = \delta c_0$, $B(T) = \dfrac{2c_0}{\sqrt{\pi} D_{\text{ср}}}$; $k = 0{,}4 - 2$; $G(T)$ – функция, отражающая возмущение, связанное с влиянием электрического поля на границе стекла с раствором и поглощением («возвращением») ионов из раствора в стекло. Функция $G(T)$ должна отличаться от функции $B(T)$ эффективным коэффициентом диффузии $D_{\text{эфф}}(T)$.

Установлено, что в эмпирической формуле (4.44) значение параметра k зависит от времени растворения. При определении выхода катионов в первые часы растворения (до 10 % от исходной массы стекла) в эмпирической формуле (4.44) сле-

дует использовать значение параметра k, равное 0,5, в то время как при дальнейшем растворении параметр k становится равным единице. (рисунок 4.17).

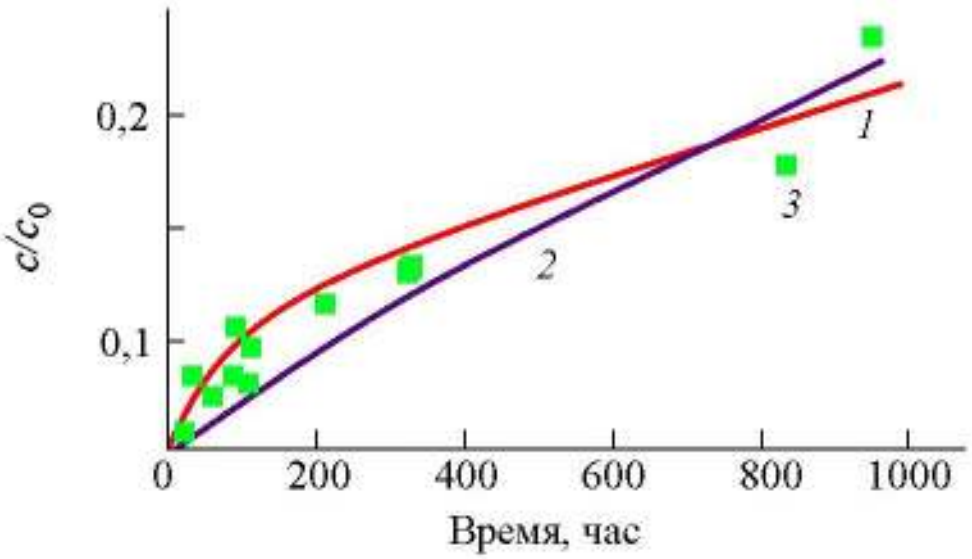


Рисунок 4.17 – Модельные и экспериментальные профили ионов калия для образцов AVA:

1 – модель с учетом взаимодиффузии катионов; *2* – модель без учета взаимодиффузии катионов; *3* – экспериментальные результаты

Для задач исследования растворимости за время более 1000 часов описание растворения фосфатных стекол на основании модели, учитывающей взаимодиффузию и процессы гидролиза, можно вести как с точки зрения перехода отдельных ионов в раствор, так и с позиций описания полного растворения (убыли массы).

4.3 Выводы по четвертой главе

Разработана модель растворения стеклообразной гранулы фосфатного удобрения при ее аппроксимации сферой, в соответствии с которой различные слои гранулы растворяются под действием разных химических и физико-химических процессов, включающих ионный обмен, гидролитическое разрушение полианионной сетки, электролитическую диссоциацию в диффузионной зоне, сопровождаемую ростом биомассы и растворением в ней питательных веществ.

При определении кинетики растворения гранул по методике *К* рассматриваемые стеклообразные материалы характеризуются кинетикой растворения первого порядка. В процессе растворения размеры гранул уменьшаются, что приводит к нарушению линейной зависимости $\ln(m_0 / m) = f(\tau)$. Однако приведенная методика для заводских условий является усложненной. Поэтому ТУ на производство стеклообразного удобрения предусматривает определение кинетики растворения без перемешивания и в небольшом объеме растворителя. Такое определение, исключает протекание растворения в кинетической области, являющейся скоростьопределяющей. Значительную роль начинает играть диффузионное торможение, зависимость $\ln(m_0 / m) = f(\tau)$ перестает быть линейной, и с уменьшением размеров гранул скорость растворения растет.

Рассмотрена динамика растворения образцов стеклообразных удобрений различной формы в изолированной и открытой системах. Предложены выражения для определения времени полного растворения образцов.

Методом КЭ изучена кинетика выхода катионов и анионов в раствор с учетом взаимодиффузии. Первые часы (растворение 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 и молекул растворителя в толщу стекла (в ионообменной области разрушенного поверхностного слоя происходит обмен H^+ с однозарядными ионами K^+). По мере увеличения относительной концентрации проникающих ионов из раствора внутри ионообменного слоя идет реакция гидролитического распада. Начиная с растворения 10 % от исходной массы стеклообразного удобрения, наблюдается возрастание скорости реакции распада на поверхности, что переводит реакцию из «диффузионной области» в «кинетическую область», где процесс растворения подчиняется реакции первого порядка. Предложено уравнение для расчета переходящих из стекла в раствор количества ионов через 1 $см^2$ поверхности сферической гранулы.

ГЛАВА 5 ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ. НАТУРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ОБЪЕКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ

5.1 Промышленные технологии получения стеклообразного удобрения AVA и их реализация

Продукция, полученная в крупнолабораторных условиях, начала завоевывать популярность на рынке удобрений. В связи с этим необходимо было повысить производительность, что было возможно лишь путем перехода к выпуску стекла в заводских условиях.

Рассмотренная технология подготовки шихты, не могла быть применена при промышленных синтезах в ванных стекловаренных печах, что обусловлено как экологическими, так и технологическими соображениями. Возникла необходимость получения гранулированной шихты, прошедшей предварительную термообработку, в которой основные компоненты, находятся в малолетучих соединениях, а летучие составляющие исходных сырьевых материалов (CO_2, H_2O и т.п.) максимально удалены.

С учетом изложенного совместно с ОАО «Фосфорит» была разработана новая технология промышленного получения сухой гранулированной шихты, которую ОАО «Фосфорит» позиционировал как фосфор- калий- магнийсодержащее удобрение суперфоска, являющееся также шихтой для получения стеклообразного фосфорсодержащего удобрения. Нормы технологического режима и аналитический контроль производства опытной партии шихты для удобрения AVA приведены в приложениях Б и В соответственно.

Технологическая схема производства сухой шихты представлена на рисунке 5.1, а принципиальная технологическая схема – на рисунке 5.2

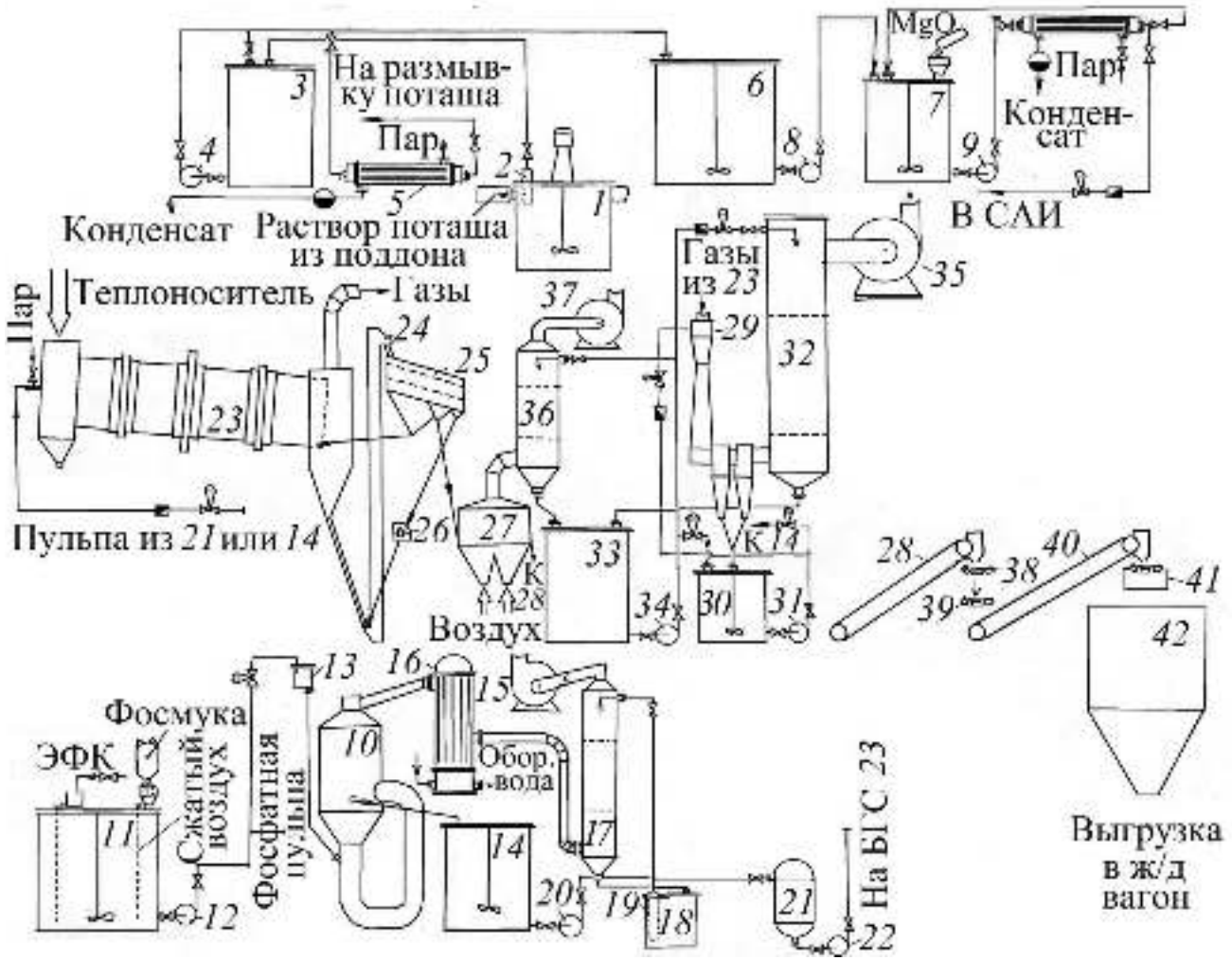


Рисунок 5.1 – Технологическая схема производства шихты для фосфорсодержащего стеклообразного удобрения на ОАО «Фосфорит»

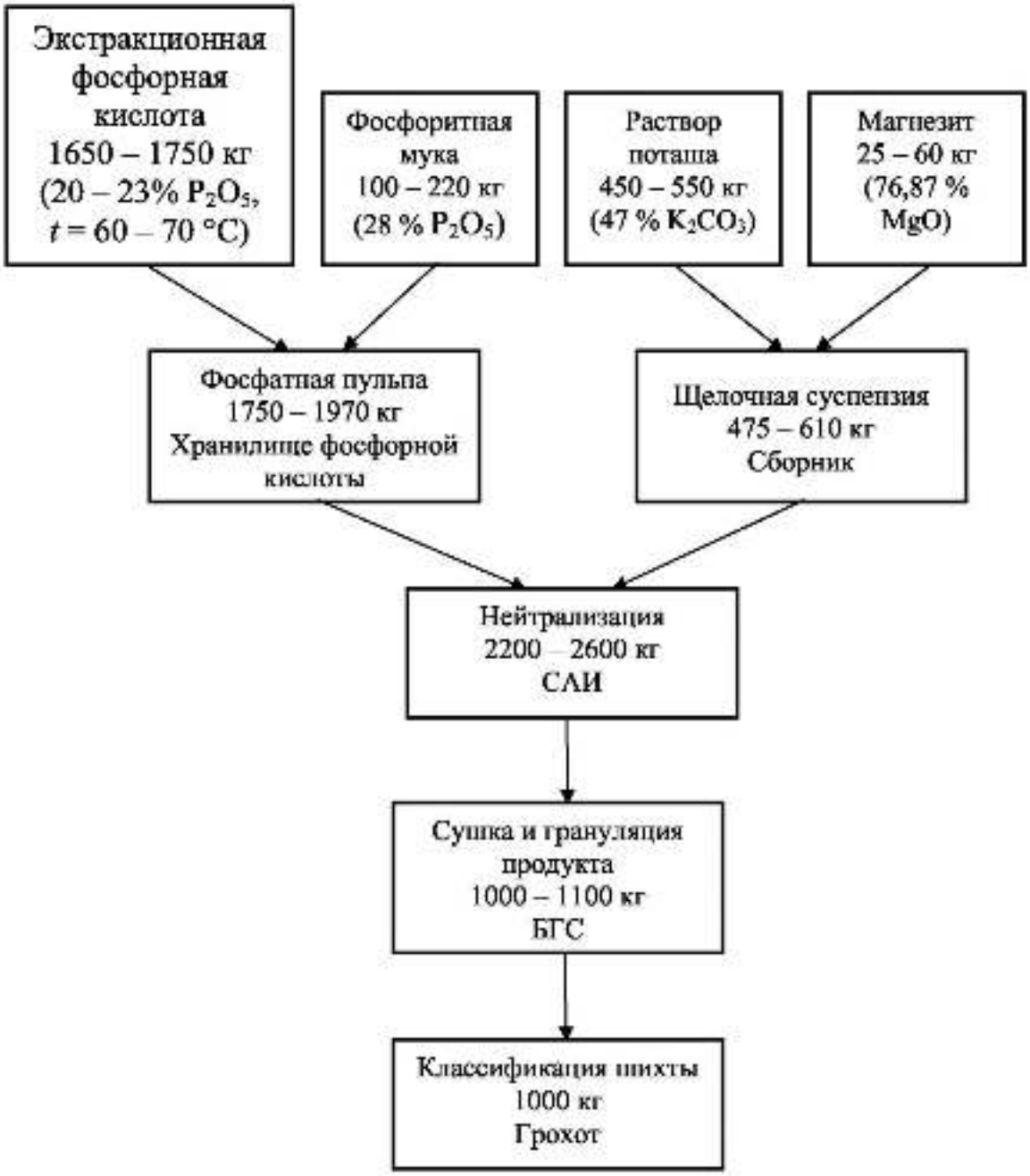


Рисунок 5.2 – Принципиальная технологическая схема производства шихты для удобрения AVA

Приготовление фосфатной пульпы

Приготовление фосфатной пульпы производится по расчетному соотношению фосфоритной муки (фосмуки) и ЭФК. В хранилище происходит реакция взаимодействия ЭФК и компонентов фосфоритной муки по реакциям, уравнения которых следующие:

$$Ca_5(PO_4)_3F + 7H_3PO_4 = 5Ca(H_2PO_4)_2 + HF;$$

$$CaCO_3 + 2H_3PO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 + CO_2 + H_2O;$$

$$MgO + H_3PO_4 = Mg(HPO_4) + H_2O.$$

Кроме основных реакций происходит взаимодействие оксида кальция с серной кислотой, присутствующей в ЭФК:

$$CaO + H_2SO_4 + H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O.$$

Нейтрализация фосфатной пульпы щелочной суспензией

Нейтрализация фосфатной пульпы щелочной суспензией осуществляется в аппарате САИ *10*.

В САИ происходит химическая реакция между свободной ЭФК и карбонатом калия с образованием фосфатов калия и магния:

$$K_2CO_3 + H_3PO_4 = KH_2PO_4 + CO_2 + H_2O;$$

$$MgO + H_3PO_4 = MgHPO_4 + H_2O.$$

Примеси железа и алюминия образуют в основном средние соли по реакциям, уравнения которых

$$Fe_2O_3 + 2H_3PO_4 = 2FePO_4 + 3H_2O;$$

$$A1_2O_3 + 2H_3PO_4 = 2AlPO_4 + 3H_2O.$$

Кремнефтористоводородная кислота нейтрализуется поташем с образованием кремнефторида калия:

$$H_2SiF_6 + K_2CO_3 = K_2SiF_6 + H_2O + CO_2.$$

Все реакции, уравнения которых приведены выше, являются экзотермическими, однако тепловой эффект незначителен. Готовая пульпа представляет собой подвижную суспензию с вязкостью 24 – 25 сП (при t =60 °С) и плотностью 1,4 – 1,5 г/см^3 и перекачивается обычным центробежным насосом.

Грануляция и сушка шихты

Грануляция и сушка шихты осуществляется в аппарате БГС, принцип работы которого заключается в том, что готовая пульпа посредством механических форсунок диспергируется во вращающийся барабан на завесу сухого продукта.

Центрами гранулообразования является ретур – возвращаемый высушенный продукт и часть высушенных частиц в факеле распыла. Количество возвращенного сухого продукта – ретурность процесса – в основном зависит от начальной влажности пульпы, температуры теплоносителя, производительности форсунок и внутреннего устройства аппарата.

В процессе сушки помимо испарения воды из пульпы происходит выделение фторсодержащих газов из-за частичного разложения солей, входящих в состав шихты по реакции, уравнения которой

$$K_2SiF_6 + 2H_3PO_4 = 2KH_2PO_4 + SiF_4 + 2HF.$$

Отходящие от аппарата БГС топочные газы, содержащие пары воды, газообразные соединения фтора, пыль готового продукта подвергаются абсорбционной очистке.

Первые производственные испытания 1 т данной шихты были проведены во вращающейся печи барабанного типа ОАО «Нефрит-Керамика» (г. Никольское). Было получено 700 кг качественной стекломассы, однако технические условия предприятия вынудили нас провести отливку в единый металлический поддон, и в процессе охлаждения на воздухе стекломасса закристаллизовалась.

Все последующие синтезы по настоящее время нами проводятся только на Маловишерском стекольном заводе АООТ «Светлана» (приложение Г) в соответствии с Технологическим регламентом на производство стекла в системе «K_2O – (Mg, Ca)O – P_2O_5» для дальнейшего использования в качестве удобрений минеральных стекловидных пролонгированного действия, в соответствии с ТУ 2189-00102068574-99 (приложение Д).

Варка производилась в ванной регенеративной печи с подковообразным направлением пламени. Площадь варочного бассейна 13 м^2, а его емкость – 5,85 м^3.

Плановая производительность печи 3 т стекла в сутки. В качестве топлива использовался природный газ. Печь снабжена двумя горелками. Перевод направления пламени осуществлялся через 20 мин. Давление топлива на горелки составляло 0,05 кг/см^2. Температура подогрева воздуха в регенераторах была до 460 °С, а температура отходящих газов перед шибером на трубу – до 230 °С.

Давление газов в печи было нейтральным или отрицательным. Это достигалось регулировкой шибера перед трубой. Разрежение перед шибером на трубу составляло 11 – 14 мм вод. ст. Достигалось полное сгорание топлива, атмосфера в печи окислительная или нейтральная. Не допускалось выноса факела из рабочих окон (или факела в рабочую часть). Это достигалось регулировкой горелок и шибера, давлением подаваемых в них топлива и воздуха, разрежением на трубу.

При варки в стекловаренной печи готовая шихта загружалась в стекловаренную ванную печь. Масса разовой загрузки шихты в печь составляла не более 150 – 200 кг. Загрузка происходила порциями. Каждая новая порция загружалась на частично проваренную и уже находящуюся в печи шихту. Интервал между загрузками – не менее 60 мин. Длительность варки определялась экспериментальным путем по пробе, берущейся стекловаром. Варка считалась завершенной, даже если проба содержала незначительные, в том числе кристаллические, включения, а также свили, газовые пузыри и т.п.

Выработка стекла при непрерывном режиме работы составляла не более 60 кг/час. При периодическом режиме работы выработка производилась не чаще одного раза в смену. Максимальная масса выработки в смену – 500 кг. Стекломасса сливалась в металлические приемные лотки на воздухе, 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.

Однако ОАО «Фосфорит» – крупнотоннажное производство, и для получения шихты была использована стандартная технологическая линия без каких-либо модификаций применительно к выпускаемой шихте. В результате полученная шихта

не была оптимальной для производства стеклообразных удобрений. Технологический цикл на ОАО «Фосфорит» не позволял ввести в состав гранулированной шихты необходимые микродобавки. Это вызывало необходимость гранулирования микродобавок на другой производственной базе с последующим их перемешиванием с основной шихтой непосредственно перед загрузкой в стекловаренную печь, что усложняло и удорожало технологический процесс, а также ухудшало однородность конечного продукта.

Низкая скорость провара привела к тому, что производительность печи составила лишь 50 % от проектной. Среднесуточный съем стекломассы не превысил 1,5 т. Повышенное содержание серы в шихте (более чем в 2 раза по сравнению с допустимым) приводило к ее вспениванию в печи, в процессе работы периодически печь приходилось останавливать и очищать из-за кристаллизации стекломассы, обусловленной, в частности, более низким (на порядка 6 масс. %) содержанием в шихте P_2O_5 по сравнению с предусмотренным техническим заданием. Более того, подавляющий объем продукции был выпущен в периодическом режиме с использованием ручной выработки, т.е. фактически ванная печь использовалась как горшковая, в которой бассейн печи играл роль большого горшка.

Полученный опыт однозначно указывал на необходимость организации среднетоннажного производства гранулированной шихты, позволяющего учесть специфику изготавливаемого продукта. Это было достигнуто на ОАО «Волховский химический завод» (приложение Е), где был организован цех по производству гранулированной шихты [85; 79]. 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 (рисунок 5.3) приготавливается жидкая шихта (пульпа) на основе термической ортофосфорной кислоты производства ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» [33], при этом возникает возможность максимального введения в состав всех необходимых микродобавок без необходимости их грануляции. Помимо термической ортофосфорной кислоты использова-

лись следующие ингредиенты: поташ [35], магнезитовый порошок каустический [34], дигидроортофосфат калия (монофосфат калия) KH_2PO_4 по ГОСТ 4198–75 [39], борная кислота [40], оксид меди(II) по ГОСТ 16539–79 [41], оксид цинка(II) по ГОСТ 10262–73 [42], молибденовокислый аммоний $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ по ГОСТ 3765–78, селенистая кислота H_2SeO_3.

На втором участке происходит сушка и грануляция. В основе этого участка является уникальный сушильно-грануляционный аппарат – флеш-реактор (рисунок 5.4).

Рисунок 5.3 – «Мокрый участок». Реакторы для приготовления пульпы

Упрощенная схема производства (для одной линии, включающей один флеш-реактор) представлена на рисунке 5.5.

На всех стадиях производства предусмотрены полная автоматизация и контроль технологического процесса. Конструктивные решения обеспечивают герметичность агрегатов и исключают попадание паров жидких компонентов и пыли от твердых составляющих в производственное помещение.

Синтез стекол на основе данной шихты осуществлен в стекловаренной печи с поперечным направлением пламени, построенной на Маловишерском стекольном заводе АООТ «Светлана» и обеспечившей среднесуточный съем стекломассы по-

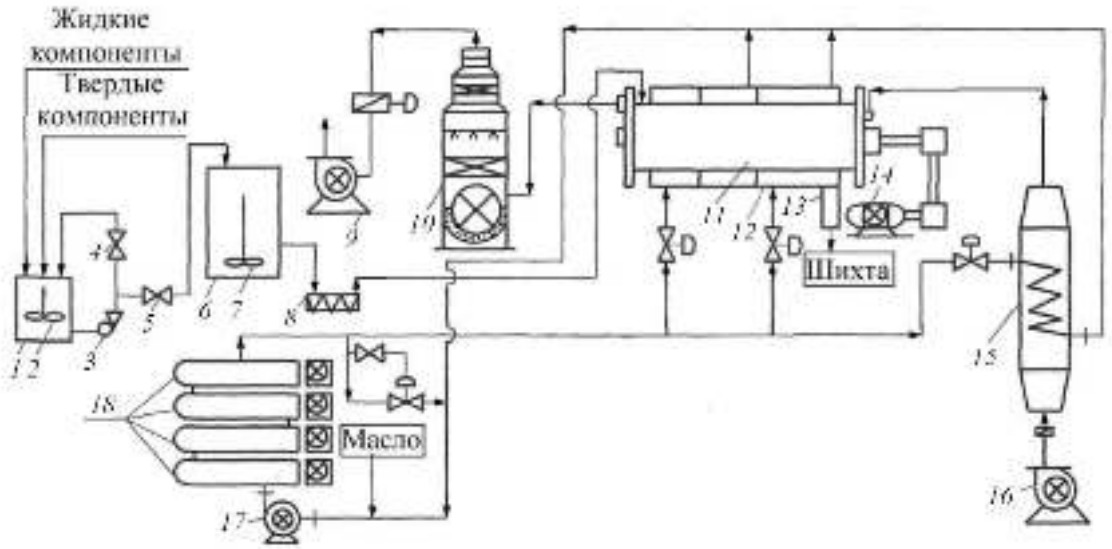


Рисунок 5.5 – Упрощенная схема производства шихты для стеклообразных фосфорсодержащих удобрений на ОАО «Волховский химический завод»

рядка 1,2 т (80 % от проектного). Площадь варочного бассейна 6 м^2 (ширина 1,2 м и длина 5 м). Глубина варочного бассейна 0,3 м. Отопление ванной печи осуществлялось природным газом посредством двухпроводных горелок через горелочные блоки. Горелочные блоки были установлены под углом 80 – 83 градуса к продольной оси печи против хода движения стекломассы. Количество горелок – 7 штук. По углам варочного бассейна под углом 45 градусов к продольной оси печи были расположены фидера, отапливаемые двухпроводными горелками. В связи с малым объемом вырабатываемой стекломассы загрузку шихты производили вручную периодически при помощи подкатного стола и скребка.

В данной печи бóльшая часть продукции выработана в непрерывном режиме. При этом достигнуто, в частности, увеличение скорости провара, превышающей таковую для варок на шихте производства ОАО «Фосфорит» (при тех же условиях) в 1,5 – 2 раза и улучшение варочно-выработочных свойств. Возрос выход готовой

продукции, улучшился ее товарный вид и потребительские показатели. Кроме того, как выпуск шихты, так и процесс синтеза из нее фосфорсодержащих удобрений стали экологически полностью безопасными.

В то же время для производства шихты на ОАО «Волховский химический завод» была задействована только одна линия, что не позволяло обеспечить постоянный трехдневный запас шихты на Маловишерском стекольном заводе. Для преодоления этих сложностей на ОАО «Волховский химический завод» был организован выпуск дополнительного объема шихты путем сушки пульпы вне флеш-реактора. Такая шихта давала приемлемые результаты, однако ее использование и явилось причиной не выхода печи на проектную мощность.

Экономическое положение, сложившееся не только в России, но и в Европе, не способствовало развитию работ по синтезу стеклообразных фосфорсодержащих удобрений на шихте производства ОАО «Волховский химический завод», так как использовавшееся для этого оборудование было востребовано и для других видов продукции. Исходя из этого было принято решение о строительстве на ООО «Светлана-Маловишерский стекольный завод» прямоточной стекловаренной печи с поперечным направлением пламени с размерами варочного бассейна 1,0 × 2,8 м. Для варок в этой печи, которая используется и по настоящее время, шихта составляется традиционным методом с использованием природного сырья Северо-западном региона [293] и смешивается с комплексом гранулированных микродобавок непосредственно перед синтезом. Все работы ведутся непосредственно на стекольном заводе, что исключает зависимость соблюдения технологического режима от своевременных поставок шихты другими предприятиями. В ряде случаев перед загрузкой в печь шихта с комплексом гранулированных микродобавок увлажняется улучшенной термической ортофосфорной кислотой производства.

Выработка стекломассы производиться как в непрерывном, так и в периодическом режимах. В ходе проведения работ нами были преодолены сложности, связанные с быстрым разрушением стеклоприпаса, а также достигнута возможность грануляции стекломассы с получением гранул размером 3 – 5 мм, что ис-

ключает необходимость последующего дробления. Наличие такой печи, выводка и остановка которой не представляет значительных сложностей, позволяет выполнять разовые заказы небольшого объема, что крайне важно в современной экономической ситуации. Отметим также, что при объемах, не превышающих 10 – 12 т, бассейн печи может быть разделен, и выработка стекломассы происходит в периодическом режиме вручную. Суточный съем стекломассы на этой печи составляет порядка 0,7 т. Получаемое стекло рентгеноаморфно (рентгенограмма идентична таковой, приведенной на рисунке 3.32), не содержит видимых дефектов и характеризуется высоким соответствием синтетического и аналитического составов. Кривые ДТА, стекла, полученного в промышленных условиях (рисунок 5.6), коррелируют с таковыми для образцов, синтезированных в лабораторных условиях (рисунки 3.6, 3.7). Конструкционные особенности печи, подробности процессов синтеза стекла в ней, конструкции устройства для грануляции стекломассы и используемые для этого сырьевых материалы являются «ноу-хау» авторов.

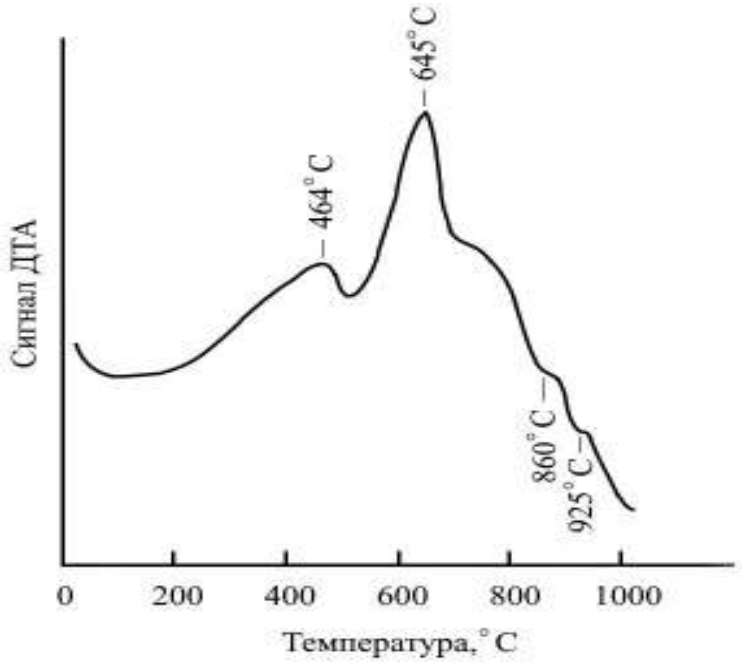


Рисунок 5.6 – Кривая ДТА стекла, синтезированного в промышленных условиях

5.2. Некоторые агрохимические результаты использования стеклообразного фосфорсодержащего удобрения AVA

Прежде чем приступить собственно к рассмотрению агрохимических результатов использования разработанного нами стеклообразного фосфорсодержащего удобрения AVA считаем целесообразным пояснить, почему нами используется термин «агрохимические», а, не как многие считают, более обоснованным, «растениеводческие».

«Агрохимия – наука об оптимизации питания растений, применения удобрений и плодородия почвы с учетом биоклиматического потенциала для получения высокого урожая и качества продукции…

Такое понятие об агрохимии отражает сложную диалектическую взаимосвязь между растением, почвой, климатом и агрохимическими средствами. Изучение этой взаимосвязи является главной задачей агрохимии» [133, с. 9].

«Агрохимия – наука об оптимизации питания растений, применения удобрений и плодородия почвы с учетом биоклиматического потенциала для получения высокого урожая и качества продукции…

Такое понятие об агрохимии отражает сложную диалектическую взаимосвязь между растением, почвой, климатом и агрохимическими средствами. Изучение этой взаимосвязи является главной задачей агрохимии» [133, с. 9].

Исходя из всего сказанного выше, мы считаем полностью обоснованным говорить об агрохимических результатах использования разработанного нами стеклообразного фосфорсодержащего удобрения пролонгированного действия AVA, выпуск которого реализован в промышленных условиях. Удобрение AVA включено в «Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории российской федерации» (номер государственной регистрации 0575-07-202-180-0-0-0-1) как разрешенное для применения в сельскохозяйственном производстве и в личных подсобных хозяйствах. В розничной сети в настоящее время реализуется целый ряд модификаций удобрения AVA [207] (рису-

нок 5.7, приложение Ж). Разработка привлекла внимание руководства Российской Федерации (приложения И и К). Удобрение AVA награждено рядом престижных наград и медалей.

Рисунок 5.7 – Основной ассортимент удобрения AVA, реализуемый в розничной сети

Исследования эффективности удобрений [85, 90] проводились на 100 различных видах и сортах растений в условиях Северо-запада России, Черноморского побережья Кавказа (Краснодарский край, с. Лазаревское), г. Кировска (Вятский район), г. Новосибирска, г. Сыктывкара, Казахстана (г. Алма-Ата) и др. Экспериментальными площадками проверки разработанных стеклообразных фосфорсодержащих удобрений были как учреждения, расположенные в г. Санкт-Петербурге и его окрестностях – Ботанический сад Ботанического института им. В.Л. Комарова РАН (БИН РАН), Пушкинские лаборатории Всероссийского НИИ растениеводства им. Н.И. Вавилова РАСХН (ВИР), Всероссийский институт зашиты растений РАСХН (ВИЗР), теплицы ППО АОЗТ «Лето», Государственное учреждение «Центр агрохимической службы (ГУЦАС) «Ленинградский», так и учреждения в других регионах – научно-опытная станция ВИЗР «Лазаревское» в окрестностях г. Сочи, подсобное хозяйство Всероссийского института охотничьего хозяйства и звероводства (г. Киров), Ботанический сад Института биологии КН УрО РАН (г. Сыктывкар),

Институт молекулярной биологии и биохимии им. М.А. Айтхожина НАН РК (г. Алма-Ата) и ряд других опытных площадок.

Полученные результаты кратко обобщены в таблице 5.1, а наиболее значимые результаты агрохимических исследований подробнее рассмотрены в приложении Л.

Таблица 5.1 – Сводная таблица агрохимических исследований удобрения AVA

№ пп	Наименование организации, проводившей исследование	Год исследования	Объект исследований	Резюме из официальных заключений по результатам испытаний
1	ВИР-БИН Всероссийский институт растениеводства-биологический институт	1999	Общие исследования	…Следует отметить, что использование комплексного удобрения AVA приводит к активации почвенных микроорганизмов, в том числе свободноживущих азотфиксаторов, которые активно связывают азот воздуха. Вероятно, повышается активность и ферментных систем растений (чему способствуют, прежде всего, микроэлементы удобрения), что также оказывает положительное влияние на аккумуляцию азота воздуха и почвы. Эти факторы приводят к некоторому накоплению нитратов у опытных растений по сравнению с контролем (при этом содержание нитратов в растениях ни в одном случае не превышало ПДК).

Продолжение таблицы 5.1

№ пп	Наименование организации, проводившей исследование	Год исследования	Объект исследований	Резюме из официальных заключений по результатам испытаний
2	ВИР-БИН Всероссийский институт растениеводства-биологический институт	2000	Проращивание семян. Сохранность клубней	Использование удобрения (гранулированного, порошкообразного или растворенного) для предпосевной обработки стимулирует прорастание семян и дальнейший рост и развитие растений. Внесение удобрения в посевные борозды также оказывает положительный эффект на всхожесть и жизнеспособность семян.
3	ВИР-БИН Всероссийский институт растениеводства-биологический институт	2003	Бобовые культуры	Удобрение AVA перспективно для внесения под зернобобовые культуры не в качестве основного , а как микроэлементная добавка. В этом случае дозы не должны превышать 5 г/м^2. В условиях повышенной почвенной кислотности при внесении удобрения AVA наблюдалось некоторое подщелачивание почвенного раствора, что проявилось в увеличении pH.
4	ВИЗР Всероссийский институт защиты растений	2000 – 2002	Овощи закрытого грунта	Во всех вариантах с внесением в тепличный грунт под растения сладкого перца удобрения AVA наблюдается стимуляция развития и плодообразования: при дозе 14,8 г/м^2 средний показатель урожайности одного растения за весь период наблюдений возрос по сравнению с контролем в 1,82 раза. Таким образом, увеличение дозы в 1,5 раза привело даже к некоторому уменьшению урожайности.

Продолжение таблицы 5.1

№ пп	Наименование организации, проводившей исследование	Год исследования	Объект исследований	Резюме из официальных заключений по результатам испытаний
5	ВИЗР – Лазаревская опытная станция	1999 – 2001	Овощи открытого грунта	Анализ результатов показывает высокий стимулирующий эффект AVA на развитие растений баклажана и перца. Растения баклажана, обработанные AVA, на 20 % выше, образуют в 2 раза больше цветков, вес их плодов в 1,5 – 2 раза больше.
6	ВИУА Всероссийский институт удобрений и агропочвоведения	2002	Определение экологически безопасных доз	Методические указания разработаны впервые. В них представлены данные по характеристике удобрений AVA, проведению испытаний их эффективности в лабораторных и полевых опытах. Поволжского региона. Методические указания предназначены для специалистов сельскохозяйственных предприятий, органов управления сельским хозяйством, агрохимической службы, сервисных предприятий, выполняющих агрохимические работы, научных работников и преподавателей высших и средних сельскохозяйственных заведений.

Продолжение таблицы 5.1

№ пп	Наименование организации, проводившей исследование	Год исследования	Объект исследований	Резюме из официальных заключений по результатам испытаний
7	ГУЦАС «Ленинградский»	2000	Овощи (корнеплоды)	Применение AVA позволяет улучшить пищевую ценность продукции, по всей видимости, за счет интенсификации белкового обмена и эффективности работы ферментных систем, однако этот вывод должен быть подкреплен многолетними данными. Использование AVA в сельскохозяйственном производстве позволяет предотвратить истощение почв.
8	ГУЦАС «Новосибирский»	2000	Зерновые, картофель, овощи	Испытуемое минеральное удобрение «Агровитаква» оказало позитивное действие на некоторые показатели качества овощей. Под влиянием AVA снижалось накопление нитратного азота в растительной продукции, что наиболее отчетливо проявилось в опыте со свеклой. Кроме того, отмечено накопление сухого вещества в капусте и томатах, увеличение содержания аскорбиновой кислоты в капусте и свекле, повышение каротинированности моркови.

Продолжение таблицы 5.1

№ пп	Наименование организации, проводившей исследование	Год исследования	Объект исследований	Резюме из официальных заключений по результатам испытаний
9	СПбГАУ	2001 – 2002	Многолетние кормовые травы (козлятник)	Применение комплексного удобрения AVA по сравнению со смесью простых макро- и микроудобрений является более экологически безопасным. Установлено, что в экстремальных погодных условиях 2002 г. при замене части расчетной дозы питательных веществ удобрением AVA снижение продуктивности растений козлятника восточного второго года жизни было в 2 раза меньшим по сравнению с применением смеси обычных минеральных макро- и микроудобрений.
10	НИПТИ хмелеводства	2001 – 2002	Хмель	Растения хмеля формируют оптимальную листостебельную массу, в структуре куста заметно увеличение доли боковых ветвей, листьев, шишек. Увеличение площади листьев составляет от 5,2 до 6,0 тыс. $м^2$/га. Увеличивается сбор сухого хмеля от 4,2 до 5,2 ц/га и сбор альфа-кислот от 42,7 до 50,5 кг/га. При сравнительно высоком содержании альфа-кислот в шишках хмель качественно улучшается в сторону ароматичности. Применение комплексного удобрения AVA на хмеле экономически выгодно.

Продолжение таблицы 5.1

№ пп	Наименование организации, проводившей исследование	Год исследования	Объект исследований	Резюме из официальных заключений по результатам испытаний
11	ВНИИ табака	2002	Табак	Производственная оценка подтвердила высокую эффективность удобрения AVA как индуктора устойчивости табака к болезням. Для предотвращения болезней табака в полевой период целесообразно применять удобрение AVA в дозе 100 кг/га. Применение удобрения AVA также способствовало ускоренному росту и развитию растений, сокращению вегетационного периода. Отрицательного последействия на курительные достоинства табачного сырья не выявлено. Отмечено снижение в 2 раза содержания никотина в сырье.
12	ВНИИ табака	2003	Табак – пшеница последействие	Применение комплексного удобрения AVA на посадках табака положительно повлияло на последующую культуру – озимую пшеницу. Произошло увеличение таких показателей как число продуктивных стеблей, высота растений, количество зерен в колосе, массы 1000 зерен. Увеличение таких показателей дало прибавку урожая озимой пшеницы 6,2 ц/га в сравнении с эталонным вариантом.

Продолжение таблицы 5.1

№ пп	Наименование организации, проводившей исследование	Год исследования	Объект исследований	Резюме из официальных заключений по результатам испытаний
13	ФГУТСАС «Кулундинская»	2001	Кукуруза, яровая пшеница	При выращивании яровой пшеницы исследуемое комплексное удобрение улучшило основные показатели качества основной продукции на уровне или даже несколько выше, чем минеральные. При этом выявлено, что увеличение дозы комплексного удобрения до 1 – 1,5 ц/га не приводит к существенному улучшению качества зерна яровой пшеницы и существенно увеличивает урожайность зеленой массы кукурузы.
14	Казахский научно-исследовательский институт земледелия им. В.Р. Вильямса	2000	Зерновые, овощи	Новое стеклообразное фосфорное удобрение с микроэлементами оказалось эффективным на испытанных культурах, в том числе и на зерновых. Получаемые прибавки урожайности складываются из увеличения числа и массы колосоносных единиц (в том числе и за счет увеличения числа цветков в соцветиях и массы формирующихся зерен). Внесение нового удобрения может быть экономически оправданным при выращивании корнеплодов (свеклы, моркови и др. культур).

Продолжение таблицы 5.1

№ пп	Наименование организации, проводившей исследование	Год исследования	Объект исследований	Резюме из официальных заключений по результатам испытаний
15	Эколого-биологический центр «БИОТОП»	2001	Водные растения	Удобрение AVA можно использовать для подкормки аквариумных растений. Удобрение оказывает положительное влияние на рост растений в аквариуме. Данное удобрение в дозе 5 – 20 г на 20 л безопасно для обитателей аквариума.
16	Венгрия	2003	Сахарная свекла	При внесении NPK 34,02 т/га содержание сахара в корнеплодах 14,50 %, выход сахара составил 4,93 т/га. При внесении AVA в дозах 25 – 100 кг/га содержание сахара в корнеплодах – 14,4 – 15,7 %, выход сахара составил 5,30 – 8,25 т/га.

Столь объемный агрохимический эксперимент был обусловлен, в частности, тем, что, несмотря на весьма большой спрос у садоводов и огородников на рассматриваемое удобрение, в целом ряде случаев наблюдается скептическое отношение к принципиальной возможности стекла выступать в роли удобрения, в первую очередь, из-за его практической нерастворимости в воде.

Еще раз подчеркнем, что в отличие от поликристаллических удобрений, разрушение которых происходит вдоль границ зерен, для гранул стеклообразного удобрения AVA, находящегося в почве, характерен «эффект леденца». Растворение гранул AVA происходит преимущественно за счет выделений микроорганизмов и корневой системы растений. При этом удобрение не оказывает ударной нагрузки на последнюю. Другими словами, разработанное нами удобрение является ризосферным и может вноситься в почву непосредственно вместе с посадочным материалом. Наглядным подтверждением этому является рисунок 5.8, на котором показан рост огурца из семени непосредственно посаженного в удобрение AVA в сравнении с

таковым при посадке в американское удобрение длительного действия Osmocote [178].

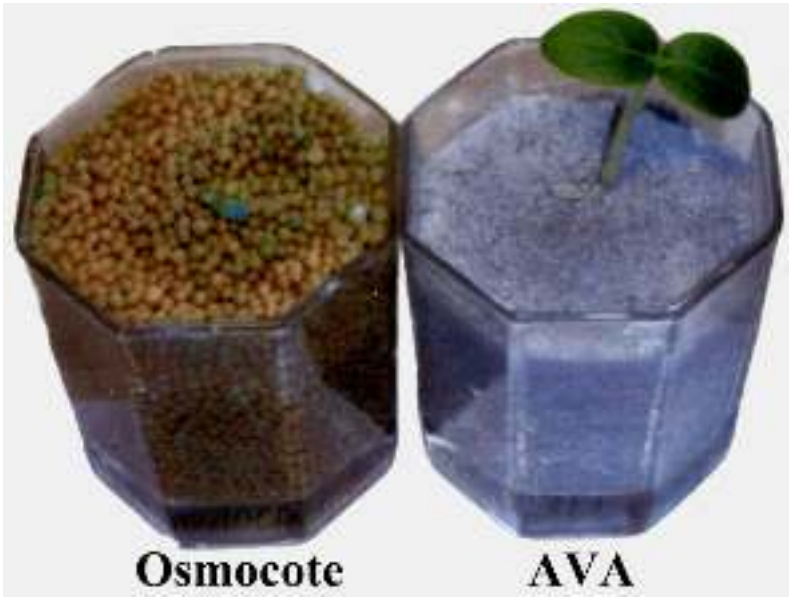


Рисунок 5.8 – Сравнение эффективности удобрений
AVA и Osmocote на пятый день

Питание растений за счет растворения удобрений происходит в течение нескольких лет после внесения в почву удобрения AVA. Поэтому при проведении агрохимических испытаний нормы внесения рассчитывались не менее чем на три года. Такой возможности способствует и тот факт, что удобрение AVA, с одной стороны, не работает при температурах ниже 8 °С и, с другой стороны, не подвергается вымыванию и выветриванию из почвы.

Проведенные исследования [236; 293] показали, что внесение рассматриваемого удобрения в небольших дозах на уровне 10 кг/га (или 100 кг/га) приводит к значительной активации развития не только выращиваемых растений, но и в значительной степени числа и видового разнообразия почвенных свободноживущих азотфиксаторов, целлюлозоразрушителей и других микроорганизмов, которые обеспечивают появление в почве в доступной для растений форме двух основных форм азота – нитратной и аммонийной.

5.3 Получение вспененного стекла AVA в промышленных условиях и биотехнологии

Как уже отмечалось в разделе 3.3, одним из направлений применения фракции стеклообразных удобрений $\leq 1,25$ мм является превращение ее во вспененный материал, используемый для иммобилизации микроорганизмов при очистке загрязненных нефтепродуктами территорий.

Использование активных носителей микроорганизмов на основе вспененных стекловидных удобрений имеет ряд неоспоримых достоинств. Постепенное растворение вспененного стеклообразного материала во влажной почве обеспечивает необходимое питание микроорганизмов – деструкторов нефтепродуктов, стимулирует рост растений, вновь формируя техногенно разрушенные почвенные структуры.

После локализации и механического сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности акваторий возможно достижение биодеструкции путем использования биосорбентов. Пеностекла являются материалом, который первоначально предполагалось использовать в качестве плавающего материала. Исходя из этого и возможности получения на основе фосфорсодержащих стекол активных носителей микроорганизмов, возникала перспектива создания новых эффективных биосорбентов.

Наши работы были направлены именно по двум отмеченным направлениям, а именно: на разработку биосорбентов для очистки акваторий от загрязнений нефтью и нефтепродуктами и на разработку биосорбентов для очистки и рекультивации почв, загрязненных углеводородами. В результате этих работ были разработаны биопрепарат АВАЛОН [146] для очистки объектов окружающей среды от нефти и нефтепродуктов и биопрепарат БИАВА [147] для рекультивации почв, а также способы их получения.

Следует особо подчеркнуть, что все разработанные нами биопрепараты – это сочетание активных носителей микроорганизмов на основе фосфорсодержа-

щих пеностекол и иммобилизированных на них штаммов микроорганизмов – деструкторов углеводородов. Исходя из сказанного, данные работы проводились в содружестве с микробиологами. Последним хорошо известно, что питательной средой для микроорганизмов являются метафосфаты.

Ранее (см. раздел 3.3) было рассмотрено получение вспененного стекла AVA в лабораторных и крупнолабораторных условиях. Заключительным этапом работ по получению вспененного стекла AVA явилось его промышленное производство на ООО «Гранглас» (г. Рыбинск), где было произведено порядка 3 т вспененных образцов AVA (приложение М).

Производство включало следующие стадии:

1. Предварительное дробление аммофоса до 1мм. Помол стекла на мельнице тонкого помола до 15 – 20 мкм. Совместный помол и смешивание стекла и аммофоса до фракции 3 – 5 мкм.

2. Гранулирование производилось путем предварительного смешивания молотого стекла и аммофоса с ПАВ и водой. Далее производили выдержку гранул не менее 5суток. Затем производилась сушка гранул во вращающейся сушилке при температуре 200 °С.

3. Вспенивание производили во вращающейся печи длиной 7м, угол наклона 2°.

4. Вспенивание вели при температуре 640 – 700 °С, скорость прохождения 15 кг в час.

5. Готовая гранула имела кажущуюся плотность 450кг/м^3, форму шара диаметром 2 – 8 мм.

Таким образом, нам удалось получить образцы AVA, характеризующиеся малой плотностью и практической непотопляемостью в воде, что являлось несомненным плюсом для использования его в качестве нефтесорбента. Однако использованная технология получения не позволяла удалять с поверхности образцов «корки».

Помимо этого данный материал расширил номенклатуру стеклообразных удобрений AVA. Было создано уникальное пористое удобрение-мелиорант (рисунок 5.9).

Рисунок 5.9 –Универсальное пористое
удобрение-мелиорант AVAmin

В качестве носителя использованы вспененные переохлажденные закаленные расплавы метафосфатов переменного состава, включающие калий, магний, кальций, натрий, бор, кремний и микроэлементы, влияющие на скорость растворения вспененного твердого носителя в водных растворах. В качестве биодеструкторов используют штаммы микроорганизмов, подобранные к типу загрязнений. Структура вспененного стеклообразного метафосфатного носителя обеспечивает оптимальные условия для иммобилизации и жизнедеятельности клеток микроорганизмов на пористой структуре. При этом значительно улучшаются условия их аэрации, увеличивается площадь питания клеток. Вспененные стеклообразные метафосфаты, являясь носителем для нефтеокисляющих бактерий, одновременно обеспечивают их минеральное питание. Благодаря указанным свойствам происходит значительное увеличение биологической активности препарата в отношении углеводородов. В качестве биодеструкторов биопрепарат содержит штаммы микроорганизмов: Serratia marcescens PL-1, Pseudomonas fluorescens biovar II 10-1, Acidovax 3-1.

Таблица 5.2 – Динамика биодеструкции нефтепродуктов после внесения биопрепарата АВАЛОН

Загрязнитель	Биопре-парат	Концентрация углеводо-родов нефтепродуктов				Биологи-ческая эффектив-ность, %
		7 сут.	14 сут.	21 сут.	28 сут.	
Нефть	АВАЛОН	25,6	18,8	11,8	3,1	87,9
Мазут	АВАЛОН	34,8	21,9	12,4	4,7	86,5
Нефть	АВАЛОН	23,9	13,7	9,7	3,0	87,4
Мазут	АВАЛОН	38,9	10,9	8,9	4,6	88,2
Нефть	Контроль	26,6	25,9	24,8	20,8	21,8
Мазут	Контроль	39,5	38,3	36,3	30,2	23,5

Анализ результатов показал, что во всех вариантах опыта активно прошел процесс биодеструкции нефтепродуктов (79,6 – 94,9%).

На рисунке 5.10 приведены результаты очистки воды, загрязненной нефтью в случае использования биотехнологии АВАЛОН в сравнении с очень l длительным процессом естественной очистки.

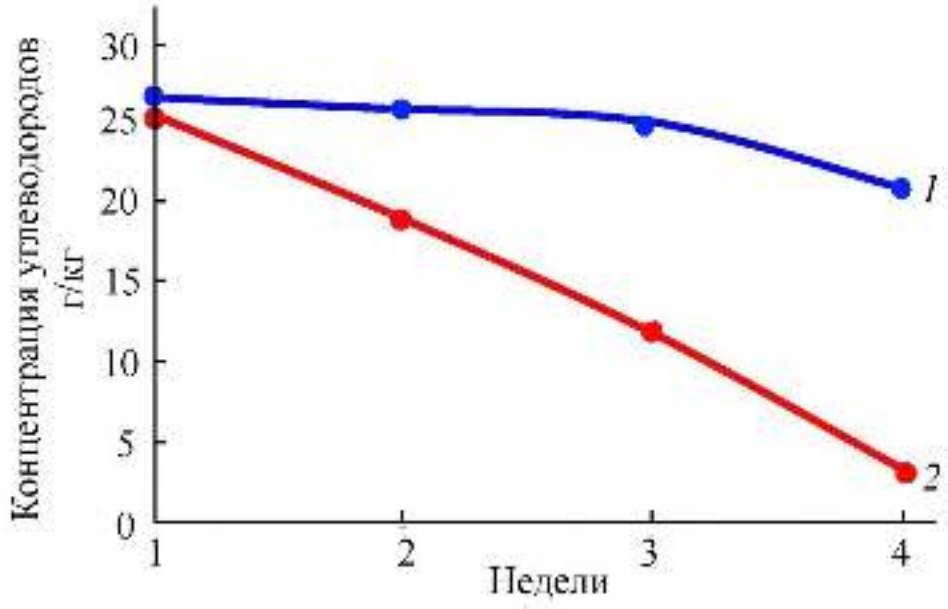


Рисунок 5.10– Очистка воды, загрязненной нефтью:

1 – естественная очистка; *2* – использование биотехнологии АВАЛОН

Биотехнология АВАЛОН была апробирована в натурных условиях. Первые испытания были проведены на территории основного склада ГСМ вблизи военного аэродрома «Савватия» (Архангельская обл.).

Опыт проведен на водной поверхности водоема, покрытого слоем авиационного керосина толщиной 5 см и продуктов его окисления.

Перед закладкой опыта, в водоем было добавлено дополнительно 48 литров авиационного керосина. Опыт поставлен в трех вариантах.

В первом варианте гранулы вносили непосредственно на водную поверхность. При этом через 1 сутки 80% гранул затонуло. Отмеченное, наиболее вероятно, связано с тем, что были использованы вспененные образцы AVA, полученные на ОАО «Теплоизол» (в том числе и не в условиях наилучших режимов).

Во втором варианте внесли дополнительную дозу биопрепарата АВАЛОН.

В третьем варианте для подстраховки над канавой была натянута марлевая сетка, на которую были помещены гранулы биосорбента АВАЛОН. Сетка удерживала гранулы препарата на поверхности. Расход биопрепарата составил 5 кг на 25 м^2. В качестве контрольного варианта использовали удаленную часть водоема с аналогичной концентрацией керосина. Несмотря на то, что варианты были разнесены в пространстве, их отделили боновыми заграждениями. Вели наблюдения за состоянием поверхности воды в водоеме, через 10 суток отобрали пробы воды из опытного и контрольного (необработанного) участков и определили концентрацию углеводородов. Результаты приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Эффективность обработки водной поверхности, загрязненной авиационным керосином, биосорбентом АВАЛОН

№ пробы воды	Объем пробы воды	Концентрация углеводородов, мг/л	Эффективность очистки через 10 суток, %
Контроль	900,0	1205,0	–
1	900,0	1077,0	10,6
2	900,0	889,7	26,2
3	900,0	9,6	99,2

Анализ результатов показал, что через 10 суток уровень загрязнения воды нефтепродуктом в первом и втором вариантах снизился незначительно – на 10,6 и 26,2 %. В третьем же варианте, где гранулы находились на поверхности воды, эффективность обработки препаратом составила 99,2 %.

Необходимым условием высокой эффективности является хорошая плавучесть препарата, что было достигнуто при вспенивании стекол AVA в условиях ООО «Гранглас» (г. Рыбинск).

Еще одним натурным испытанием биопрепарата АВАЛОН явилась очистка водоема на территории бывшего военного полигона в Псковской области, загрязненного смесью нефтепродуктов. Для эксперимента были использованы образцы вспененного AVA, полученного в условиях ООО «Гранглас» (г. Рыбинск). Образцы биосорбента АВАЛОН удерживались на поверхности в течение времени, необходимого для полного разложения углеводородов (рисунок 5.11). Таким образом, применение биотехнологии АВАЛОН позволяет в короткие сроки удалять значительные нефтяные загрязнения с поверхности воды и из грунтовых вод, доводя их до уровня, соответствующего требованиям природоохранных органов, восстанавливать нарушенные биоценотические связи в водной среде.

Биопрепарат БИАВА [147] – это препарат для рекультивации техногенно нарушенных объектов окружающей среды и восстановления плодородия почв.

В качестве активного носителя с плотностью 1,5 – 1,9 г/см^3 и сообщающимися порами биопрепарат содержит вспененные стеклообразные силикофосфаты переменного состава и неоднородного строения.

а)

б)

Рисунок 5.11 – Водоем до (а) и после (б) очистки биопрепаратом АВАЛОН

В качестве физиологически активных микроорганизмов используют любые из перечисленных: протеолитические и амилолитические микроорганизмы – актиномицеты – Streptomyces, Streptoverticillium, Actinomadura, Nocardiopsis; азотфиксирующие бактерии – Azotobacter, Aerobacter, Achromobacter; целлюлозоразлагающие и гумусоразлагающие микроорганизмы – Trichoderma, Rhizoctonia, Cytophaga, Sporangium, Cellovibrio; денитрификаторы – Aerobacter, Micrococcus. Способ получения биопрепарата включает глубинное культивирование микроор-

ганизмов на жидкой питательной среде, поверхностное культивирование и импрегнирование из растворов микроорганизмов на носителе.

Целью данной разработки является создание препарата, в котором за счет большого числа сообщающихся пор и использования связующего вещества с химически близким составом по отношению к основному веществу, достигается в сухом состоянии средняя кажущаяся плотность 1,5 – 1,9 г/см^3, а во влажном состоянии – 2,1 – 2,4 г/см^3. Это исключает вынос его из почвы, а также обеспечивает оптимальные условия иммобилизации и жизнедеятельности клеток микроорганизмов на активном, медленно растворяющемся носителе, содержащем все микроэлементы.

Активный носитель, содержащий вспененные стеклообразные силикофосфаты переменного состава и неоднородного строения, может быть представлен формулой:

$$A_m \cdot B_n \cdot \left[PO_4\right]_p \cdot \left[SiO_4\right]_q \cdot Z \cdot X \cdot H_2O,$$

где A – катионы щелочных металлов; B – катионы щелочноземельных металлов, m, n, p, q – простые целые числа – стехиометрические коэффициенты, отражающие число частиц, входящих в надмолекулярные образования переменного состава и размера

Проведены лабораторные исследования пористости, влагоудержания и растворимости активного носителя. Для оценки числа и размеров открытых пор использовали стереоскопический микроскоп МБС-10. Полученное изображение со случайно взятой в пространстве между зернами вспененной поверхности порядка 20 мм^2 выводилось на монитор ЭВМ с помощью ПЗС-матрицы и производился визуальный подсчет (таблица 5.5).

Измеренная средняя кажущаяся плотность образцов 1 – 3 в кубике объемом 1 см^3 составляла порядка 1,7; 1,8; 1,9 г/см^3.

Таблица 5.5 – Размер и количество пор в активном носителе

Размер пор, мм^2	Количество пор	Образец
0,03	19	1
0,05	4	1
0,20	5	1
0,50	1	1
0,01	30	1
0,05	15	2
0,1 – 0,12	5	2
0,01	10	2
0,025	34	3
0,04	4	3
0,05	7	3

Указанные образцы помещались в дистиллированную воду при 20 °С для определения их влагоемкости (таблица 5.6) и растворимости (таблица 5.7) за время до 100 час.

Таблица 5.6 – Увеличение массы образцов при нахождении их в воде

Время, ч	$\Delta m / m_0$, %		
	Образец 1	Образец 2	Образец 3
0,25	18,25	6,14	7,00
0,50	18,29	6,68	7,06
1,00	18,28	6,56	7,66
100,00	18,32	6,74	11,10

Приведенные в таблице 5.6 данные доказывают, что поглощение воды происходит за очень короткий промежуток времени (менее одного часа), что связано со сквозной пористостью. Дальнейшее изменение массы связано с двумя проти-

водействующими процессами: увеличением пористости и потерей массы за счет выхода компонентов носителя в водной раствор. Последнее подтверждают данные, приведенные в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Потеря массы образцов в гранулах диаметром 2 – 5 мм при растворении их в воде при 60 °С с последующим высушиванием при 90 °С в течение 6 часов

Время, ч	$\Delta m / m_0, \%$			
	Образец 1. Исходная кажущаяся плотность 1,7 г/см^3	Образец 2. Исходная кажущаяся плотность 1,8 г/см^3	Образец 3. Исходная кажущаяся плотность 1,9 г/см^3	Гранулы AVA 2–4 мм без вспенивания. Исходная плотность 2,6 г/см^3
2	4,06	3,41	1,60	0,34
4	6,24	6,00	1,90	0,42
6	7,16	6,85	1,86	0,46

Таким образом, увеличение пористости повышает скорость растворения.

Рассмотрим способ подбора и адаптации микроорганизмов к конкретному типу почвы, заключающийся в выделении ассоциаций микроорганизмов из почв определенного состава и последующим их культивировании на органоминеральных средах, подобранных применительно к данной почве. После внесения препарата БИАВА был проведен количественный и качественный микробиологический анализ почвы для учета содержания численности основных физиологических групп микроорганизмов. Состав микрофлоры (протеолитические, амилолитические бактерии, актиномицеты, азотфиксирующие бактерии, целлюлозоразлагающие микроорганизмы, гумусоразлагающие микроорганизмы, денитрификаторы) определяли методом разведений при выращивании почвенных рассевов на питательных средах. Исследования были проведены на дерново-подзолистой почве слабой окультуренности (агрохимические показатели следующие: $pH_{водн} = 6,65$, $pH_{солевой} = 6,1$, азот общий – 0,36 %, гумус – 7,3 %, подвижные К (K_2O) 38,3 % и Р (P_2O_5) – 20,0 %. Обменные кальций и магний – 16,8 % и 9,6 % соответственно, коли-

чество углерода – 12,6 %. В почву вносили биопрепарат БИАВА с кажущейся плотностью 1,8 г/см^3 в количестве 15 г/м^2. Контролем являлась неудобренная почва.

Химический и микробиологический анализ почвенных образцов показали, что при внесении биопрепарата БИАВА происходило повышение содержания аммиачного и валового азота, нитратный азот не был обнаружен. Происходила активизация нитрификационных процессов, увеличивалось количество окисленного азота как в I, так и во II фазе нитрификации. Был обнаружен стимулирующий эффект биопрепарата практически на все группы микроорганизмов. Происходило увеличение численности азотфиксирующих микроорганизмов, амилолитических и протолитических бактерий. Активизировались все процессы трансформации азота в почве. Отмечено, что увеличивается и видовое разнообразие азотфиксирующих бактерий. Активизация деятельности азотфиксирующих бактерий способствовала увеличению в почве аммонийного и валового азота. Биопрепарат БИАВА способствовал увеличению количества полезных микроорганизмов в почвенной микрофлоре и расширению их видового разнообразия.

Таблица 5.8 – Численность физиологических групп микроорганизмов (млн./г почвы)

Показатели	Контроль	15 г/м^2 БИАВА
Общая численность	14	54,9
Азотфиксаторы (среда Эшби)	3,3	8,2
Азотфиксаторы (среда Доберейнера)	1,6	4,9
Протеолитические бактерии (МПА)	2,3	7,4
Амилолитические бактерии (КАА)	0,7	0,9
Актиномицеты (КАА)	0,2	1,0
Денитрификаторы (среда Березовой)	0,15	0,95

Таким образом, проведенные исследования показали эффективность внесения биопрепарата БИАВА в подверженную эрозии почву с низким содержанием органического вещества. Происходит стимуляция жизнедеятельности всех полезных групп микроорганизмов: азотофиксирующих, амилолитических и протеолитических. Применение БИАВА в условиях почвы с низким содержанием органи-

ческого вещества стимулирует деятельность всех изученных групп микроорганизмов. Макро- и микроэлементы, входящие в состав носителя, увеличивают численность азотофиксирующих бактерий, что способствует накоплению аммиачного и валового азота в почве. Усиление процессов нитрификации и денитрификации уравновешивается процессами азотфиксации, при этом возникает положительный баланс по азоту. Положительное действие БИАВА на почву выражается в увеличении видового разнообразия микрофлоры, содержащейся в ней.

Были проведены вегетационные опыты с использованием образцов грунтов отвалов шахты «Северная» ПО «Кизелуголь», сложенных токсичными породами, состоящими из аргиллитов, алевролитов с включением пирита и кварцевого песчаника. Порода была представлена в основном макроструктурой, 50% которой приходилось на фракции 4,5 – 5 мм.

В керамические сосуды, содержащие по 1 кг сухого грунта, вносили биопрепарат БИАВА, содержащий вспененные силикофосфаты и отселектированные штаммы микроорганизмов М-22 и Т-36 раздельно и совместно. После перемешивания и увлажнения грунта производили посев семян тимофеевки луговой в количестве 100 шт. на повторность. В контроле биопрепарат не вносили. Опыт проводили в теплице в условиях естественной температуры и равномерного увлажнения. Дозировки компонентов и результаты опытов представлены в таблице 5.9.

Полученные данные свидетельствуют, что растения в опытных вариантах по всем основным показателям роста и развития заметно опережали контроль. Существенно увеличивало внесение биопрепарата БИАВА и всхожесть семян, вес стеблей и корней. Экспериментальные результаты показали возможность создания на основе предложенных методов рекультивации комплексной технологии, направленной на восстановление плодородия техногенно нарушенных земель, в частности биоценозов в карьерах угледобывающих предприятий.

Таблица 5.9 – Влияние БИАВА на рост и развитие тимофеевки луговой на грунте отвалов угледобывающих шахт

Варианты	Количество проросших семян, шт.	Длина стеблей, мм	Длина корней, мм	Масса стеблей, г	Масса корней, г
Контроль без обработки	34,50	89,12	35,84	0,24	0,26
1 г БИАВА + H_2O	65,67	96,67	31,67	0,47	0,53
3 г БИАВА + H_2O	61,33	105,00	31,67	0,43	0,36
10 мл Т-36	60,33	95,00	35,00	0,39	0,47
1 г БИАВА + + 10 мл Т-36	63,67	84,33	28,33	0,29	0,48
3 г БИАВА + + 10 мл Т-36	68,00	88,33	31,67	0,32	0,60
10 мл М-22	60,67	100,00	30,00	0,28	0,53
1 г БИАВА + + 10 мл М-22	60,00	95,00	26,67	0,39	0,57
3 г БИАВА + + 10 мл М-22	61,00	86,67	28,33	0,38	0,64

На основании полученных нами результатов по инициативе европейского сообщества в рамках проекта МНТЦ № 2428 проведены испытания биопрепарата БИАВА по восстановлению почвенных агробиоценозов на техногенно разрушенных землях Германии. Исследования биопрепарата показали его чрезвычайно высокую эффективность для рекультивации почвы.

Разработанный нами способ получения биомассы клеток растений [304; 305] является еще одним направлением, в котором может найти применение порошкообразная фракция стеклообразных фосфатных удобрений.

Настоящая разработка относится к биотехнологической промышленности, а именно к способам получения биомассы растений для получения сырья и создания новых лекарственных препаратов, а также может быть использована в пищевой или косметической промышленности.

Клеточные биотехнологии на основе культивируемых *in vitro* клеток и тканей растений входят в качестве обязательной части во все национальные биотех-

нологические программы и проекты. Вот некоторые особенности, которые характеризуют эти технологии:

- способность получать клеточную массу (генетически модифицированную или нет) традиционно используемых экономически важных растений в неограниченном количестве;

- способность синтезировать биологически активные вещества, синтез которых обычным путем труден или дорог или трансформировать дешевые предшественники в конечный ценный продукт;

- создавать принципиально новые продукты, превосходящие традиционные по своим качествам и экологически чистые.

Одним из обязательных компонентов питательных сред в биотехнологии для всех культур является наличие макро- и микросолей различных элементов, а также наличие стимуляторов роста, углеводов и витаминов. Причем для разных культур этот состав сильно варьируется, но в него обязательно входят минеральные (фосфатные и азотные) соли калия, натрия, железа, хрома и цинка, меди и других элементов, которые необходимы клеткам как для роста, так и для синтеза продуктов первичного и вторичного метаболизма. Соотношение этих элементов в разных штаммах может значительно отличаться и подлежит строгому контролю даже на разных этапах роста клеток.

Известный способ включает приготовление питательной среды, содержащей неорганические компоненты, углеводы, витамины и стимуляторы роста, посадку клеток биомассы, культивирование их и получение продукта. В качестве неорганических компонентов используют микро- и макросоли, состоящие из 12 различных элементов.

Недостатками этого способа является то, что технологический процесс приготовления концентратов для питательных сред занимает много времени, так как каждую соль из стандартного состава надо приготовить в отдельности, кроме того, концентраты приготовленных солей имеют ограниченный срок хранения, а также стоимость солей довольно высокая.

Поэтому возможность замены множества макро- и микросолей одним минеральным компонентом, содержащим все необходимые для клетки соли и другие экологически чистые природные стимуляторы роста, является чрезвычайно актуальной задачей, особенно для промышленной биотехнологии. Можно путем селекции получить клеточную линию, которая будет расти на уменьшенных концентрациях солей, особенно нитратов, что актуально сейчас, когда некоторые штаммы растительных клеток, в том числе женьшеня, предлагают использовать как биологически активные добавки (БАД).

Процесс культивирования растительных клеток, связанных с их многократной рекультивацией на новых питательных средах с целью получения продукта или сохранения штаммов-продуцентов, очень трудоемок и многостадиен. Поэтому упрощение его на стадии приготовления концентратов для питательных сред снижает риск ошибок, улучшает контроль и повышает надежность производства биотехнологического продукта, а значит и повышает его экономичность.

Задачей разработки было создание сравнительно дешевого и безопасного способа производства биомассы клеток растений, который можно использовать в промышленном производстве. Для решения этой задачи на стадии приготовления питательной среды в качестве неорганических компонентов использовалась порошковая фракция стеклообразного удобрение AVA. При этом позитивным результатом следовало считать, по крайней мере, сохранение качества получаемого продукта. Лекарственные растения имеют специфику, связанную с тем, что они предназначаются для людей с теми или иными заболеваниями. Различные органы человеческого тела содержат микроэлементы в разных концентрациях. В связи с этим огромную роль при выборе удобрений приобретает характер растения и его лекарственное назначение в пределах толерантности растения и пациента к тем или иным микроэлементам. Таким образом, выстраивается цепочка (Почва – Удобрение –Толерантность растения – Толерантность человека).

Известно, что микроэлементный состав существенно различается при переходе от одного типа растений к другому. Недостаток в почве железа, кобальта,

меди и других микроэлементов может вызвать болезни и гибель многих растений. Не меньший вред могут оказывать и избыточные количества микроэлементов в грунте, что, кроме того, строго регламентируется законодательством большинства стран мира. Тем не менее, большинство растений толерантно в широких пределах к изменению концентрации микроэлементов при их низкой общей концентрации (порядка 0,1 мас.%) во вносимых удобрениях.

Опыты в области физиологии растений по сжиганию растений и исследованию зольных остатков позволили определить, что плоды, растительная масса и корни характеризуются значительными различиями по концентрации микроэлементов. Проблема микродозирования особенно сложна при выращивании растений для создания лекарственных препаратов, так как ферментативный катализ обеспечивается совокупным действием нескольких микроэлементов.

Зная о полезных свойствах различных растений, можно установить пределы содержания различных микроэлементов в удобрении при выращивании лекарственных культур на различных почвах по результатам изучения их зольных остатков. Это позволяет создать оптимальные условия для роста и сознательно управлять свойствами растений.

По разработанному способу проводят двухэтапное культивирование штамма: на первом этапе при рекультивации для сохранения стабильности штамма культивирование ведут на стандартной питательной среде, а на втором для получения биомассы используют измененную питательную среду – стеклообразное удобрение AVA.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Несмотря на уменьшение сырой биомассы клеток, масса сухая во всех случаях превышала или была равна сухой массе клеток в контрольном образце.

2. Содержание белка во всех случаях превышало контрольные образцы.

3. Содержание основных действующих веществ соответствовало контрольным образцам.

4. Активность ферментов антиоксидантной защиты оставалась достаточной для нормального уровня метаболизма клеток растений.

Предложенная питательная смесь является экономически выгодной и физиологически приемлемой для широкого использования в биотехнологии культивирования лекарственных растений с многочисленными пересевами. Использование предложенной питательной смеси значительно снижает трудозатраты, повышает экономичность и надежность данного способа культивирования растений.

5.4 Выводы по пятой главе

Разработаны различные технологии и реализован синтез фосфатных стеклообразных удобрений в промышленных ванных стекловаренных печах.

Совместно с ОАО «Фосфорит» разработана технология получения гранулированной шихты. Из данной шихты на Маловишерском стекольном заводе АООТ «Светлана» сварено порядка 500 т стекломассы.

На ОАО «Волховский химический завод» был организован цех по производству гранулированной шихты. Синтез стекол на основе данной шихты проводился в стекловаренной печи с поперечным направлением пламени, построенной на Маловишерском стекольном заводе. Среднесуточный съем стекломассы составил порядка 1,2 т, получено порядка 300 т стекломассы.

Отработаны технологические режимы получения стеклообразного удобрения AVA из шихт, составленных традиционным для стеклоделия способом. Варки проходят в специально сконструированной и построенной для этого ванной стекловаренной печи, конструкция которой является «ноу-хау» авторов. Выработка из данной печи стекломассы может производиться как в непрерывном, так и в периодическом режимах. В ходе проведения работ были преодолены сложности, связанные с быстрым разрушением стеклоприпаса, а также достигнута возможность грануляции стекломассы с получением гранул размером 3 – 5 мм, что исключает необходимость последующего дробления. Сварено порядка 200 т стекломассы.

Удобрение на основе стекла AVA включено в «Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации» (номер государственной регистрации 0575-07-202-180-0-0-0-1) как разрешенное для применения в сельскохозяйственном производстве и в личных подсобных хозяйствах. В настоящее время реализуется целый ряд модификаций удобрения. Удобрение AVA награждено рядом медалей и грамот.

Экспериментальные исследования удобрения были проведены на ряде растений в условиях различных регионов РФ и стран ЕС. Полученные результаты свидетельствуют о большой эффективности разработанного удобрения и его положительном влиянии на микрофлору почв.

В лабораторных (ОАО «Теплоизол») и в промышленных (ООО «Гранглас») условиях отработана технология получения вспененного стеклообразного удобрения AVA. В промышленных условиях выпущено порядка 10 т продукции. Данный материал расширил номенклатуру стеклообразных удобрений AVA. Было создано уникальное пористое удобрение-мелиорант AVAmin.

Вспененные стеклообразные удобрения легли в основу производства биосорбентов АВАЛОН (для удаления загрязнений с поверхности воды и из грунтовых вод) и БИАВА (для восстановления почвенных агробиоценозов на техногенно разрушенных землях). Оба препарата прошли успешные натурные испытания.

Являясь биоактивным материалом, удобрение AVA нашло применение при получении биомассы клеток растений для создания новых лекарственных препаратов и использования в пищевой и косметической промышленностях.

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 растворения 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, десять элементов: 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 $\ln(m_0 / m) = f(\tau)$, 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 поверхно-

сти, 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 ванных 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 ванных 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 для этого синтеза ванной стекловаренной печи. Выработка из данной печи производится как в непрерывном, так 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 государственной 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 (для удаления нефтяных загрязнений с поверхности воды) и БИАВА (для восстановления 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 понижения себестоимости продукции и выходу в связи с этим данных удобрений, на массовый рынок сельхозпроизводителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Авт. свид. № 833924 СССР, МКИ С 05 В 13/02; С 05 D 5/00.** Способ получения фосфорно-магниевого удобрения / А.П. Процюк, В.И. Пирогов, В.Ф. Кармышов (СССР) и др. Опубл. 30.05.81, Бюл. № 20.
2. **Авт. свид. № 1039331 СССР, МКИ С 05 В 13/02.** Способ получения фосфорно-магниевого удобрения / А.П. Процюк, Г.И. Токарев, В.А. Тарасов (СССР) и др. Опубл. 07.09.83, Бюл. № 33.
3. **Ануфриева, Р.М.** Система капиллярного электрофореза / Р.М. Ануфриева, Н.В. Комарова, Я.С. Каменцев. – СПБ: Петрополис, 2001. – 768 с.
4. **Анцышкина, А.С.** Строение некоторых ультрафосфатов / А.С. Анцы-шкина, Л.К. Миначева, Л.В. Лавров // Физико-химическое исследование фосфатов. – Минск, 1976. – С. 13–14.
5. **Артюшин, А.М.** Краткий справочник по удобрениям, изд. 2-е/ А.М. Артюшин, Л.М. Державин. – М.: Колос, 1984. – 208 с.
6. **Артюх, Е.** Воды Крайнего Севера. Карское море / Е. Артюх. – URL: http://fb.ru/article/57952/vodyi-kraynego-severa-karskoe-more. Дата обращения 8.05.2019.
7. **Афинский Ксенофонт**. Сократические сочинения. – Л.: Academia, 1935. – 422 с.
8. **Байдаков, Л.А.** О некоторых деталях расчета стеклообразующей способности ряда конкретных веществ / Л.А. Байдаков, Л.Н. Блинов // Физ. и хим. стекла. – 1989. – Т. 15, № 2. – С. 297 – 301.
9. **Байдаков, Л.А.** Электропроводность системы мышьяк – селен в стеклообразном состоянии / Л.А Байдаков, З.У. Борисова, Р.Л. Мюллер // ЖПХ. – 1961. – Т. 34, № 11. – С. 2446 – 2454.
10. **Бальмаков, М.Д.** О многообразии структур / М.Д. Бальмаков // Физ. и хим. стекла. – 1989. – Т. 15, № 2. – С. 293 – 295.
11. **Бальмаков, М.Д.** Квантовомеханические аспекты теории стеклообразования / М.Д. Бальмаков // Физ. и хим. стекла. – 1988. – Т. 14, № 1. –

С. 19 – 28.

12. **Бартенев, Г.М.** О зависимости между температурой стеклования силикатного стекла и скоростью охлаждения или нагревания / Г.М. Бартенев // ДАН АН СССР. – 1951. – Т. 78, № 2. – С. 227 – 230.
13. **Бартенев, Г.М.** Зависимость температуры стеклования аморфных веществ от скорости нагревания и связь температуры стеклования с энергией активации / Г.М. Бартенев, И.А. Лукьянов // ЖФХ. – 1955. – Т. 29, № 8. – С. 1486 – 1498.
14. **Барзаковский, В.П.** Труды Д.И. Менделеева в области химии силикатов и стеклообразного состояния / В.П. Барзаковский, Р.В. Добротин. – М. – Л., 1960. – 217 с.
15. **Брицке, Э.В.** Плавленые фосфаты / Э.В. Брицке, А.А. Ионасс // Исследования по прикладной химии. – М.; Л. – 1955. – С. 57 – 65.
16. **Ботвинкин, О.К.** О строении стекла / О.К. Ботвинкин // Изв. АН СССР, сер. физ. – 1940. – № 4. – С. 600 – 608.
17. **Борисова, З.У.** Химия стеклообразных полупроводников / З.У. Борисова. – Л., 1972. – 248 с.
18. **Борисова, З.У**. Халькогенидные полупроводниковые стекла / З.У. Борисова. – Л., 1983. – 344 с.
19. **Борисова, З.У.** К вопросу об электропроводности стеклообразного GeSe / З.У. Борисова, Р.Л. Мюллер, Чен Цай Цзинь // ЖПХ. – 1962. – Т. 35, № 4. – С. 774 – 778.
20. **Бобович, Я.С.** Исследование структуры стеклообразных фосфатов с помощью спектров комбинационного рассеяния света / Я.С. Бобович // Оптика и спектроскопия. – 1962. – Т. 13, вып. 4. – С. 492 – 497.
21. **Бурученко, А.Е.** Вспененный теплоизоляционный материал на основе кварцполевошпатового сырья / А.Е. Бурученко, А.А. Середкин, В.И. Верещагин // Техника и технология силикатов. – 2013. – Т. 20, № 1. – С. 19 – 24.

22. **Васильев, В.А.** Справочник по органическим удобрениям / В.А. Васильев, Н.В. Филиппов. – М.: Росагропромиздат, 1988. – 255 с.

23. **Вильдфлуш, И.Р.** Агрохимия: Учебник, изд. 2-е, доп. и перераб./ И.Р. Вильдфлуш, С.П. Кукреш, В.А. Ионас. – Минск: Ураджай, 2001. – 488 с.

24. **Вайнштейн, Б.К.** Структурная электронография / Б.К. Вайнштейн. – М., 1956. – 315 с.

25. **Ван Везер, Дж.Р.** Фосфор и его соединения / Дж.Р. Ван Везер. – М.: ИЛ, 1962. – 687 с.

26. **Василенко, Т.А.** Очистка фосфатсодержащих сточных вод модифицированным шлаком электросталеплавильного производства: Автореф. дис … канд. техн. наук: 03.00.16 / Г.А. Василенко. – М., 2005. – 18 с.

27. **Вайсберг, Л.А.**, Механика сыпучих сред при вибрационных воздействиях. Методы описания и математического моделирования / Л.А. Вайсберг, И.В. Демидов, К.С. Иванов // Обогащение руд. 2015. – № 4. – С. 21 – 30.

28. Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации, 2013 год. Министерство сельского хозяйства Российской Федерации (Минсельхоз России).

29. ГОСТ 5716–74. Мука фосфоритная. Технические условия. Издание официальное. Переиздание с изменениями. – М.: Изд-во стандартов, 1994. – 15 с.

30. ГОСТ 16306–80. Суперфосфат двойной гранулированный. Технические условия. Издание официальное. Переиздание с изменениями. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 12 с.

31. **Гребенщиков, И.В.** Структура стекла по работам государственного оптического института / И.В. Гребенщиков // Изв. Ан СССР, сер. физ. – 1940. – Т. 4, № 4. – С. 579 –. 583

32. **Горбунова, Ю.Е.** Некоторые вопросы кристаллохимии фосфатов. Конденсированные фосфаты металлов IV и VI групп / Ю.Е. Горбунова, В.В. Илюхин,

А.В. Лавров // Физические методы исследования неорганических материалов. – М.: Наука, 1961. – С. 97–116.

33. ГОСТ 10678–76. Кислота ортофосфорная термическая. Технические условия. Издание официальное. Переиздание с изменениями. – М.: Изд-во стандартов, 1993. – 28 с.
34. ГОСТ 1216–87. Порошки магнезитовые каустические. Технические условия. Издание официальное. Переиздание с изменениями. – М.: Изд-во стандартов, 1993. – 10 с.
35. ГОСТ 10690–73. Калий углекислый технический (поташ). Технические условия. Издание официальное. – М.: Изд-во стандартов, 1973. – 24 с.
36. ГОСТ 20851.2-75. Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов. Издание официальное. Переиздание с изменениями. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1997. – 39 с.
37. ГОСТ 20851.3-93. Удобрения минеральные. Методы определения массовой доли калия. Издание официальное. – М.: Изд-во стандартов, 2009. – 41 с.
38. **Григорьев, А.Я.** Физика и микрогеометрия технических поверхностей / А.Я. Григорьев. – Минск: ИД «Белорусская наука», 2016. – 247 с.
39. ГОСТ 4198–75. Калий фосфорнокислый однозамещенный. Технические условия. Издание официальное. – М.: Изд-во стандартов, 1975. – 13 с.
40. ГОСТ 18704–78. Кислота борная. Технические условия. Издание официальное. Переиздание с изменениями – М.: Изд-во стандартов, 1978. – 31 с.
41. ГОСТ 16539–79. Реактивы. Меди(II) оксид. Технические условия. Издание официальное. – М.: Изд-во стандартов, 1978. – 10 с.
42. ГОСТ 10262–73. Реактивы. Цинка окись. Технические условия. Издание официальное. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 17 с.
43. ГОСТ 28471–90. Продукция микробиологическая. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение. Издание официальное. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 5 с.
44. **Дмитревский, Б.А.** Получение фосфорсодержащих и калийных удобрений

/ Б.А. Дмитревский, В.И. Юрьева. – СПб.: Химия, 1993. – 208 с.

45. **Доросинский, Л.М.** Бактериальные удобрения / Л.М. Доросинский. – М.: Гос. изд-во сельхоз. лит-ры, 1959. – 61 с.

46. **Довгопол, В.И.** Использование шлаков черной металлургии / В.И. Довгопол. – М.: Металлургия, 1969. – 216 с.

47. **Дербунович, Н.Н.** Ресурсосберегающие экологически щадящие термохимические методы переработки горно-химического сырья и отходов: Дис… докт. техн. наук: 25.00.36 / Н.Н. Дербунович. – М., 2004. – 352 с.

48. **Духин, С.С**. Электрофорез / С.С. Духин, Б.В. Дерягин. – М.: Наука, 1976. – 328 с.

49. **Дмитрюк, А.В.** Явление сегрегации активатора и пего спектроскопические следствия / А.В. Дмитрюк, Г.О. Карапетян, Л.В. Максимов // ЖПС. – 1975. – Т. 22, № 1. – С. 153 – 182.

50. **Евстропьев, К.С.** Семинар, посвященный современному состоянию кристаллитной гипотезы строения стекла в связи с ее пятидесятилетием/ К.С. Евстропьев, Е.А. Порай-Кошиц // Изв. Ан СССР, неорг. мат. 1972. – Т. 8, № 12. – С. 2232 – 2233.

51. **Ефимов, А.М.** К вопросу об «эмпирической теории стеклообразования» / А.М. Ефимов, М.Д. Бальмаков, Г.М. Орлова // Физ. и хим. стекла. – 1980. – Т. 6, № 1. – С. 124 – 128.

52. **Закис, Ю.Р.** Дефекты и флуктуации структуры в стеклообразных системах / Ю.Р. Закис // Физ. и хим. стекла. – 1989. – Т. 15, № 2. – С. 289 – 292.

53. Инфракрасный и комбинационный спектры борного ангидрида / Е.Н. Лоткова, В.В. Обухов-Денисов, Н.Н. Соболев, А.П. Черемисов // Опт. и спектр. – 1958. – Т. 1, № 6. – С. 772 – 782.

54. ИК и ЯМР спектры натриеволитиевых фосфатных стекол / А.А. Прон-кин [и др.] // Физ. и хим. стекла. – 1989. – Т. 15, № 4. – С. 619–623.

55. ИК спектры стеклообразных полифосфатов щелочных металлов / Г.Х. Черчес, В.В. Печковский, М.И. Кузменков, Т.И. Баранникова // Физ. и

хим. стекла. – 1978. – Т. 4, № 2. – С. 233 – 238.

56. Использование минеральной добавки «AVA» в условиях культуры IN Vitro штаммов Panax Ginseng / К.Г. Карапетян, Л.И. Слепян, М.А. Стрелкова, Н.С. Кузьмина // Растительные ресурсы. – 2007. – Т. 43, вып. 4. – С. 111 – 118.
57. ИК спектры стеклообразных полифосфатов щелочных металлов / Г.Х. Чернов, В.В. Печковский, М.И. Кузьменков, Т.И. Баранникова // Физ. и хим. стекла. – 1978. – Т. 4, № 2. – С. 233 – 235.
58. Измерение эффективной вязкости дисперсных сыпучих материалов под действием вибрации / А.А. Гнездилов, К.А. Пехтерев, Д.Н. Пирожков, С.А. Сорокин // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2006. – № 4. – С. 50–53.
59. **Карапетян, К.Г.** Повышение устойчивости горно-промышленных регионов при решении проблем утилизации отходов / К.Г. Карапетян, Е.В. Субботина // Геология, геоэкология, эволюционная география: Тр. Международного семинара. – СПб.: РГПУ им. А.И. Герцена, 2016. – Т. XV. – С. 266 – 270.
60. **Карапетян, К.Г.** Технология рационального землепользования и экономическая оценка перспектив применения комплексного стеклообразного удобрения AVA / К.Г. Карапетян, И.Ю. Лимбах, С.Ю. Порхуновская // Тезисы докладов II Международного конгресса химических технологий. – СПб, 2001. С.
61. **Карапетян, К.Г.** Перспективы использования инновационной разработки по получению стекловидных фосфатных удобрений в коммерческой деятельности / К.Г. Карапетян // Профессиональное образование, наука, инновации в XXI веке: Сб. тр. Шестого Санкт-Петербургского конгресса. – СПб, 2012. – С. 219.
62. **Карапетян, Г.О.** Минеральные удобрения XXI века в свете проблем экологии / Г.О. Карапетян, К.Г. Карапетян // Научно-технические ведомости

СПбГТУ. – 2000. – № 1 (19).– С. 76 – 83.

63. **Карапетян, Г.О.** Экологически безопасное стеклообразное удобрение «Агровитаква-AVA», восстанавливающее природные ресурсы / Г.О. Карапетян, К.Г. Карапетян, В.Е. Коган // Юбилейная научно-техническая конференция, посвященная 85-летию А.М. Прохорова и 10-летию образования АИН РФ: Сб. тр. Под ред. В.В. Рыбина. – СПб.: СПбГТУ, 2001. – С. 56 – 60.
64. **Карапетян, К.Г.** Моделирование кинетики растворения стеклообразных удобрений / К.Г. Карапетян, М.Н. Рябова // Сб. научных трудов, посвященный 75-летию СЗГЗТУ. – СПб.: СЗТУ, 2005. – С. 230 – 234.
65. **Карапетян, К.Г.** Применение инфракрасной спектроскопии для исследования особенностей состава и структуры фосфатных стеклоудобрений / К.Г. Карапетян // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2019. – № 2 (202). – С. 94 – 97.
66. **Карапетян, К. Г.** Новые удобрения пролонгированного действия на основе фосфатных соединений / К.Г. Карапетян, М.Н. Рябова // Охрана окружающей среды. Медико-технические системы и безопасность жизнедеятельности: Доклады юбилейной научно-технической конференции студентов, аспирантов и сотрудников института. – СПб.: СЗПИ, 2000. – С. 85 – 89.
67. **Карапетян, К.Г.** Перспективы использования современных фосфатных стеклообразных удобрений в водоохранных зонах / К.Г. Карапетян, Н.В. Джевага // Естественные и технические науки. – 2018. – № 4 (118). – С. 328 – 331.
68. **Карапетян, К.Г.,** Оценка возможности использования пеностекла для иммобилизации микробов-деструкторов с целью получения биосорбентов для очистки объектов окружающей среды / К.Г. Карапетян, И.А. Бойкова, И.В. Новикова // «Экономика, экология и общество России в 21-м столетии»: Труды 3-ей Международной научно-практической конференции, Санкт-Петербург, 23 – 25 мая 2001 г. – СПб.: СПбГТУ, 2001. – С.
69. **Карапетян, К.Г.** Новая биотехнология «Авалон» для очистки объектов

окружающей среды от нефти т нефтепродуктов / К.Г. Карапетян, В.А. Леднев, И.Ю. Лимбах // Тезисы докладов II международного конгресса химических технологий. – СПб, 2001. – С.

70. **Карапетян, К.Г.** Применение отходов фосфатных удобрений при очистке загрязненных территорий от нефтепродуктов / К.Г. Карапетян, М.Н. Рябова // Проблемы машиноведения и машиностроения. Межвуз. сб. Вып. 33. СПб.: СЗТУ, 2004. – С. 226 – 230.
71. **Карапетян, К.Г.** Новые технологии очистки объектов окружающей среды от нефтепродуктов / К.Г. Карапетян // «Прикладная физическая химия»: Тезисы докладов Всеукраинской конференции, Алушта, Крым, Украина, 14 – 18 сентября 2004 г. – Симферополь: Крымский научный центр Национальной академии наук Украины и Министерство образования и науки Украины, 2004. – С. 64 – 65.
72. **Карапетян, К.Г.** Новые технологии очистки от нефтепродуктов объектов окружающей среды / К.Г. Карапетян, И.Ю. Лимбах, О.А. Хорошилов // Тезисы Международной конференции «Комплексная безопасность» 6 – 9 июня 2009, ВВЦ, Москва. – М.: ВВЦ, 2009. С. 24 – 25.
73. **Карапетян, К.Г.** Технологии рационального природопользования, основанные на применении стекловидных фосфатных материалов при создании эффективных удобрений, и разработки методов очистки объектов окружающей среды от нефтепродуктов / К.Г. Карапетян // Сборник материалов Десятой Всероссийской научно-практической конференции «Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Энергосбережение. Экология», с международным участием», Старый Оскол, 25 – 27 ноября 2013 г. – Старый Оскол, 2013. – С. 43 – 44.
74. **Карапетян, К.Г.** Изучение сорбционных свойств сорбента на основе вспененных фосфатных материалов / К.Г. Карапетян, А.А. Кужаева // Актуальные проблемы химического и экологического образования: Сб. научных трудов 61 Всероссийской научно-практической конференции химиков с

международным участием, Санкт-Петербург 16 – 19 апреля 2014 г.– СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена – СПб: ООО «Копи-Р Групп», 2014. – С. 337 – 339.

75. **Карапетян, К.Г.** Современные технологии переработки фосфорсодержащего сырья в эффективные фосфатные стекловидные удобрения / К.Г. Карапетян // Актуальные проблемы химического и экологического образования: Сб. научных трудов 62 Всероссийской научно-практической конференции химиков с международным участием, Санкт-Петербург, 15 – 18 апреля 2015 г. – СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2015. – С. 398 – 403.
76. **Карапетян, К.Г.** Использование удобрений, мелиорантов и сорбентов на основе фосфатных стекловидных материалов для рекультивации почв / К.Г. Карапетян, Е.В. Субботина // Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства: Сб. науч. Тр. по материалам V Международной научной экологической конференции, посвященной 95-летию Кубанского ГАУ, 2017. – Краснодар, 2017. – С. 756 – 758.
77. **Карапетян, К.Г.** Промышленные технологии получения нефтесорбентов и мелиорантов из стекловидных фосфатных удобрений / К.Г. Карапетян, Д.О. Ковина // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 2. – С. 25 – 27.
78. **Карапетян, К.Г.** Динамика растворения стеклообразного фосфорсодержащего удобрения AVA в изолированной и открытой системах / К.Г. Карапетян // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2019. – № 2 (202). – С. 69 – 74.
79. **Карапетян, К.Г.** Технологические основы промышленного получения фосфатных стекловидных удобрений /К.Г. Карапетян // Естественные и технические науки. – 2019. – № 3 – С. 231 – 239.
80. **Коган, В.Е.** Миграция носителей заряда в стеклах с различной природой

проводимости: Дис… докт. хим. наук: 02.00.04 /В.Е. Коган. – СПб, 1991. – 441 с.

81. **Коган, В.Е.** Лабораторные исследования возможности изготовления сорбентов нефти и нефтепродуктов на основе малощелочных алюмоборосиликатных стекол / В.Е. Коган, П.В. Згонник, А.А. Гафиуллина // Нефтяное хозяйство. – 2015. – № 8. – С. 125 – 127.

82. **Коган, В.Е.** Стеклообразные пеноматериалы неорганической и органической природы и перспективы очистки окружающей среды от загрязнений нефтью и нефтепродуктами / В.Е. Коган // Записки Горного института. – 2016. –Т. 218. – С. 331 – 338

83. **Коган, В.Е.** Химия как основа для решения экологических проблем / В.Е. Коган, Т.С. Шахпаронова // Записки Горного института. – 2017. –Т. 224. – С. 223 –228

84. **Коган, В.Е.** Переход катионов и анионов стеклообразного фосфорсодержащего удобрения AVA в раствор / В.Е. Коган, К.Г. Карапетян, Т.С. Шахпаронова // Естественные и технические науки. – 2019. – № 2 (128). – С. 27 – 31.

85. **Коган, В.Е.** Поликристаллические и стеклообразные фосфорсодержащие удобрения: Монография / В.Е. Коган, К.Г. Карапетян. – СПб: ЛЕМА, 2015. – 150 с.

86. **Коган, В.Е.** Экологически безопасные удобрения – основа рационального природопользования / В.Е. Коган, К.Г. Карапетян // Международный научно-исследовательский журнал. – 2017. –№ 8 (62), Ч. 2. – С. 63 – 66

87. **Коган, В.Е.** Основные этапы развития промышленного производства некристаллических минеральных удобрений / В.Е. Коган, К.Г. Карапетян // Сб. научных трудов, посвященный 75-летию СЗГЗТУ. – СПб.: СЗТУ, 2005. – С. 225 – 229.

88. **Коган, В.Е.** Специфика промышленного производства стеклообразных фосфатных удобрений / В.Е. Коган, К.Г. Карапетян // Теория и практика со-

временной науки: материалы VI Международной научно-практической конференции / Науч.-инф. издат. центр «Институт стратегических исследований». – М.: Изд-во «Спецкнига», 2012. – С. 123 – 126.

89. **Коган, В.Е.** Синтез фосфатных стекол в ванных стекловаренных печах / В.Е. Коган, К.Г. Карапетян, Т.С. Шахпаронова // Сборник материалов Одиннадцатой Всероссийской научно-практической конференции «Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Наука и производство», с международным участием, посвящен. 35-летию СТИ НИТУ «МИСиС», Старый Оскол, 3 – 5 декабря 2014 г. т. II. – Старый Оскол, 2014. – С. 92 – 97.
90. **Коган, В.Е.** Агрохимические результаты использования стеклообразного фосфорсодержащего удобрения / В.Е. Коган, К.Г. Карапетян // Международный научно-исследовательский журнал. – 2018. – № 2 (68). – С. 33 – 39.
91. **Кочетков, В.Н.** Фосфоросодержащие удобрения. Справочник / В.Н. Кочетков. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
92. Комплексное использование апатитовых руд Ковдорского месторождения для бескислотной переработки в кормовые и обесфторенные фосфаты / В.И. Пиро-гов, В.Н. Галина, А.И. Чепляев и др. // Исследования в области производства кормовых, пищевых и технических фосфатов: Тр. НИУИФ. – 1981. – Вып. 238. – С. 8 – 17.
93. **Кармышов, В.Ф.** Изучение растворимости в системе $Ca_3(PO_4)_2$ – $NaCaPO_4$ – Mg_2SiO_4 / В.Ф. Кармышов, Б.П. Соболев, В.Н. Носов // Исследования в области производства кормовых, пищевых и технических фосфатов: Тр. НИУИФа. – 1961. – Вып. 238. – С. 61 – 72.
94. **Качалов, Н.Н.** Стекло / Н.Н. Качалов. – М.: изд-во АН СССР, 1959. – 185 с.
95. **Клингер, М.И.** Низкотемпературные свойства и локализованные электронные состояния стекол / М.И. Клингер // УФН. – 1987. – Т. 152, вып. 4. – С. 632 – 652.

96. **Кокорина, В.Ф**. Полимерные представления Р.Л. Мюллера и В.В. Тарасова и классические аспекты стеклообразования / В.Ф. Кокорина // Сб. докл. Всесоюзного семинара «Новые идеи в физике стекла», посвященного памяти профессора В.В. Тарасова. – М., 1987. – С. 3 – 10.

97. Кинетика нефтепоглощения стеклообразными сорбентами органичес-кой природы / В.Е. Коган, П.В. Згонник, Т.С. Шахпаронова, В.А. Черняев // Международный научно-исследовательский журнал. – 2016. – № 5 (47), Ч. 5. – С. 104 – 107.

98. **Козлова, М.О.** Структура и свойства щелочных галогенсодержащих фосфатных стёкол: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / М.О. Козлова. – Л., 1989. – 18 с.

99. Комбинационное рассеяние света при высоких температурах / А.Ф. Банишев [и др.] // Спектроскопия кристаллов. – Л.: Наука, 1985. – С. 243 – 252.

100. **Крийт, М.Е.** Электрические свойства и структура стеклообразных твердых электролитов на основе оксидов кремния и фосфора: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.03 / М.Е. Крийт. – СПб, 2013. – 170 с.

101. **Кравченко, В.Б.** Лазерные фосфатные стекла (обзор) / В.Б. Кравченко, Ю.П. Рудницкий // Квантовая электроника. – 1979. – Т. 6, № 4. – С. 661 – 689.

102. **Казьмина, О.В.** Методологические принципы синтеза пеностеклокристаллических материалов по низкотемпературной технологии / О.В Казьмина, В.И. Верещагин // Строительные материалы. – 2014. – № 8. – С. 41 – 45.

103. **Кузьмина, О.В.** Пеностеклокристаллические материалы на основе природного и техногенного сырья: Монография / О.В. Кузьмина, В.И. Верещагин, А.Н. Абияка // Томск: Изд-во Томского политехнического ун-та. – 2014. – 245 с.

104. **Каменщиков, Ф.А.** Нефтяные сорбенты / Ф.А. Каменщиков, Е.И. Богомольный. М. – Ижевск: R&C Dynamics, 2005. – 278 с.

105. **Комарова, Н. В.** Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ» / Н.В. Комарова, Я.С. Каменцев. – СПб.: ООО «Веда», 2006. – 212 с.

106. **Кассандрова, О.Н.** Обработка результатов наблюдений / О.Н. Кассандрова, В.В. Лебедев. – М.: Наука, 1970. – 137 с.

107. **Ломоносов, М.В.** Полное собрание сочинений. Т. 3. Труды по физике 1753 – 1765 / М.В. Ломоносов. – М. – Л.: Изд-во АН СССР, 1952. – 604 с.

108. **Либих, Ю.** Химия в приложении к земледелию и физиологии / Ю. Либих. – М. – Л.: ОГИЗ – СЕЛЬХОЗГИЗ, 1936. – 408 с.

109. **Лебедев, А.А.** О полиморфизме и отжиге стекла / А.А. Лебедев // Труды ГОИ. – 1921. – Т. 2, № 10. – С. 1 – 20.

110. **Лебедев, А.А.** Строение стекол по данным рентгеноструктурного анализа и исследований оптических свойств / А.А. Лебедев // Изв. АН СССР, сер. физ. – 1940. – Т. 4, № 4. – С. 584 – 587.

111. Лазерные фосфатные стекла / под ред. М.Е. Жаботинского. – М.: Наука, 1980. – 352 с.

112. **Лазарев, А.Н.** Инфракрасные спектры пирофосфатов щелочноземельных элементов и их вероятный изоморфизм с пиросиликатами редкоземельных элементов / А.Н. Лазарев, Т.Ф. Тенишева // Неорг. материалы. – 1969. – Т. 5, № 1. – С. 82 – 87.

113. **Ледерер, М.** Введение в электрофорез на бумаге и родственные методы / М. Ледерер. – М.: ИЛ, 1956. –464 с.

114. **Лимбах, И.Ю.** Неосферная технология рационального природопользования / И.Ю. Лимбах, К.Г. Карапетян, В.Е. Коган // «Экономика, экология и общество России в 21-м столетии»: Труды 3-ей Международной научно-практической конференции, Санкт-Петербург, 23 – 25 мая 2001 г. – СПб.: СПбГТУ, 2001. – С. 865 – 870.

115. **Мельников, Л.Ф.** Органоминеральные удобрения. Теория и практика их получения и применения / Л.Ф. Мельников. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та,

2007. – 305 с.

116. **Минеев, В.Г.** Агрохимия: Учебник, изд. 2-е, перераб. и доп. / В.Г. Минеев.– М.: Изд-во МГУ, «КолосС», 2004. – 720 с.

117. **Мюллер, Р.Л.** Химия твердого тела и стеклообразное состояние / Р.Л. Мюллер // Химия твердого тела. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1965. – С. 9 – 63.

118. **Мюллер, Р.Л.** Электропроводность стеклообразных веществ: Сб. трудов / Р.Л. Мюллер. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1968. – 251 с.

119. **Менделеев, Д.И.** Сочинения. Т. 17 / Д.И. Менделеев. – М. – Л., 1952. – 858 с.

120. **Мазурин, О.В.** К вопросу о физическом смысле понятия энтропия активации применительно к стеклообразующим расплавам / О.В. Мазурин // Физ. и хим. стекла. –1984. – Т. 10, № 1. – С. 125 – 127.

121. **Мюллер, Р.Л.** Строение твердых стекол по данным электропроводности / Р.Л. Мюллер // Изв. АН СССР, сер. физ. – 1940. – Т. 4, № 4. – С. 607 – 615.

122. **Мюллер, Р.Л.** Совещание по «стеклообразному состоянию» / Р.Л. Мюллер // ЖПХ. – 1940. – Т. 13, № 3. – С. 478 – 480.

123. **Мюллер, Р.Л.** О теплоемкости ионно-атомных твердых веществ / Р.Л. Мюллер // ЖФХ. – 1954. – Т. 28, № 7. – С. 1193 – 1209.

124. **Мюллер, Р.Л.** Критическая область температур у окиси кремния по данным теплоемкостей и стеклообразующие силикаты / Р.Л. Мюллер // ЖФХ. – 1954. – Т. 28, № 11. – С. 1954 – 1965.

125. **Мюллер, Р.Л.** Химия стеклообразующих тугоплавких веществ по данным теплоемкостей / Р.Л. Мюллер // ЖФХ. – 1954. – Т. 28, № 10. – С. 1831 – 1836.

126. **Мюллер Р.Л.** Критическая область температур у окиси бора по данным теплоемкостей и стеклообразующие бораты / Р.Л. Мюллер // ЖФХ. – 1954. – Т. 28, № 12. – С. 2170 – 2177.

127. **Мюллер, Р.Л.** Критические температуры у легкоплавких стекол по дан-

ным теплоемкостей / Р.Л. Мюллер // ЖФХ. – 1954. – Т. 28, № 12. – С. 2189 – 2194.

128. **Мазурин, О.В.** Стеклование / О.В. Мазурин. – Л., 1986. – 158 с.

129. **Мюллер, Р.Л.** Опыт нахождения структурно-химической зависимости коэффициента преломления стекол / Р.Л. Мюллер // ЖПХ. – 1963. – Т. 36, № 10. – С. 2154 – 2163.

130. **Мюллер, Р.Л.** Структурно-химическая природа стекол и коэффициент преломления / Р.Л. Мюллер // Труды ГОИ. – 1963. – Т. 31, № 160. – С. 204 – 213.

131. **Мюллер, Р.Л.** Химические особенности полиморфных стеклообразующих веществ и природа стеклообразования / Р.Л. Мюллер // Стеклообразное состояние. – М. – Л., 1980. – С. 61 – 71.

132. **Минько, Н.И.** Инновации в технологии пеностекла / Н.И. Минько, К.Н. Гридякин // Наукоемкие технологии и инновации: Сб. докладов Международной научно-практической конференции, Белгород, 6 – 7 октября 2016 г. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2016. – С. 244 – 255.

133. **Минеев, В.Г.** Агрохимия. Учебник, изд. 2-е, перераб. и доп. / В.Г. Минеев. – М.: МГУ, КолосС, 2004. – 720 с.

134. **Немилов, С.В.** К вопросу о термодинамическом смысле активационных параметров процессов переноса в стеклах и стеклообразующих расплавах / С.В. Немилов // Физ. и хим. стекла. – 1984. – Т. 10, № 1. – С. 124 – 125.

135. **Немилов, С.В.** Развитие представлений о характере внутренних изменений систем при переходе стекло – жидкость / С.В. Немилов // Физ. и хим. стекла. –1980. – Т. 6, № 3. – С. 257 – 268.

136. Нетрадиционное использование талько-хлоритовых пород Карелии / Е.Е. Каменева, Г.А. Лебедева, Г.П. Озерова, Е.В. Робонен // Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов: Материалы Второй международной науч. конф. – Петрозаводск: Карельский РЦ РАН,

2005. – С. 93 – 95.

137. **Немилов, С.В.** Валентно-конфигурационная теория вязкого течения переохлажденных стеклообразующих жидкостей и ее экспериментальное обоснование / С.В. Немилов // Физ. и хим. стекла. – 1978. – Т. 4, № 2. – С. 129 – 148.

138. Нефтесорбенты на основе стекол системы K_2O – (Mg,Ca)O – P_2O_5 и кинетика поглощения ими нефти и нефтепродуктов / В.Е. Коган, П.В. Згонник, Т.С. Шахпаронова, Д.О. Ковина // Международный научно-исследовательский журнал. – 2015. – № 11 (42), Ч. 3. – С. 50 – 51.

139. **Накамото, К.** Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1966. – 412 с.

140. **Немилов, С.В.** Оптическое материаловедение: Оптические стекла. Учебное пособие, курс лекций / С.В. Немилов. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2011 г. – 175 с.

141. **Напсиков, В.В.** Некристаллические минеральные удобрения и их промышленное производство / В.В. Напсиков, В.Е. Коган, К.Г. Карапетян // Новые технологии в металлургии, химии, обогащении и экологии / гл. ред. В.С. Литвиненко; СПГГИ (ГУ). – СПб., 2005. –. С 123 – 127 (Записки Горного института; т. 165).

142. О сельском хозяйстве / Катон, Варрон, Колумелла, Плиний – М. – Л.: ОГИЗ – СЕЛЬХОЗГИЗ, 1937. – 302 с.

143. **Орешенкова, Е.Г.** Спектральный анализ / Е.Г. Орешенкова. – М.: Высшая школа, 1982. – 375 с.

144. **Патент 2191755 Российская Федерация, МПК^7 С 03 С 3/16.** Способ производства фосфатных стекол / Лимбах И.Ю., Карапетян Г.О., Карапетян, К.Г., Хлыновский А.М., Андреева Н.В., Юрьева В.И., Платонов А.И., Кузнецов С.В.; заявители и патентообладатели: Лимбах И.Ю., Карапетян Г.О., Карапетян, К.Г., Кузнецов С.В. – № 2001135953/03; заявл. 21.12.01; опубл. 27.10.02, Бюл. № 30. – 9 с.

145. **Патент 2308484 Российская Федерация, МПК[7] C12N 5/04.** Способ получения биомассы клеток растений / Лимбах И.Ю., Карапетян К.Г., Слепян Л.И.; заявители и патентообладатели: Лимбах И.Ю., Карапетян К.Г. – № 2005139426/13; заявл. 07.12.05; опубл. 20.10.07, Бюл. № 29. – 17 с.

146. **Патент 2181702 Российская Федерация, МПК[7] C 02 F 3/34, C 12 P 39/00, B 09 C 1/10, C 12 N 1/20 // (C 12 N 1/20, C 12 R 1:425), (C 12 N 1/20, C 12 R 1:38).** Биопрепарат «АВАЛОН» для очистки объектов окружающей среды от нефти и нефтепродуктов, способ его получения / Лимбах И.Ю., Карапетян Г.О., Карапетян К.Г., Новикова И.И., Бойкова И.В., Писарев И.Н., Леднев В.А.; заявители и патентообладатели: Лимбах И.Ю., Карапетян Г.О., Карапетян, К.Г., Новикова И.И., Бойкова И.В., Писарев И.Н., Леднев В.А. – № 2000115602/13; заявл. 20.06.00; опубл. 27.04.02, Бюл. № 12. – 6 с.

147. **Патент 2248255 Российская Федерация, МПК[7] B 09 C 1/10, A 01 B 79/00, C 12 S 13/00.** Биопрепарат «БИАВА» для рекультивации почв, способ его получения / Лимбах И.Ю., Карапетян Г.О., Карапетян, К.Г., Новикова И.И., Бойкова И.В., Леднев В.А.; заявители и патентообладатели: Лимбах И.Ю., Карапетян Г.О., Карапетян, К.Г. – № 2003127826/12; заявл. 05.09.03; опубл. 20.03.05, Бюл. № 8. – 3 с.

148. **Патент 2189961 Российская Федерация, МПК[7] C 05 D 9/02, C 05 G 5/00, A 61 K 33/ 42, 9/16.** Способ иммобилизации физиологически активных соединений / Зарогатский Л.П., Карапетян Г.О., Карапетян, К.Г., Лимбах И.Ю., Писарев И.Н.; заявители и патентообладатели: Карапетян Г.О., Карапетян, К.Г., Лимбах И.Ю. – № 99116432/04; заявл. 19.07.99; опубл. 27.09.02, Бюл. № 27. – 6 с.

149. **Патент на полезную модель 9840 Российская Федерация, МПК[6] C 05 D 9/02.** Гранулированное удобрение «агровитакво» / Карапетян Г.О, Карапе тян К.Г, Зарогацкий Л.П., Федорушков Б.Г., Агуреев В.В.; заявители и патентообладатели: Строгов В.В., Карапетян Г.О., Карапетян К.Г., Лимбах И.Ю. – № 98118991/20; заявл. 21.10.98; опубл. 16.05.99, Бюл. № 5. – 6 с.

150. **Патент 2163585 Российская Федерация, МПК[7] C 05 B 19/00, 13/06, C 05 D 9/02, B 01 J 2/00, C 05 G 1/00.** Гранулированное комплексное удобрение / Зарогатский Л.П., Карапетян Г.О., Лимбах И.Ю., Писарев И.Н., Карапетян К.Г.; заявители и патентообладатели: Карапетян Г.О., Карапетян К.Г., Лимбах И.Ю. – № 99116448/12; заявл. 19.07.99; опубл. 27.02.01, Бюл. № 6. – 4 с.

151. **Патент 2163587 Российская Федерация, МПК[7] C 05 G 1/00, C 05 C 9/02.** Стеклянные удобрения пролонгированного действия / Зарогатский Л.П., Карапе-тян Г.О., Лимбах И.Ю., Писарев И.Н., Карапетян К.Г., Докукина А.Ф., Смирно-ва З.А.; заявители и патентообладатели: Карапетян Г.О., Лимбах И.Ю. – № 99110747/12; заявл. 02.09.99; опубл. 27.02.01, Бюл. № 6. – 3 с.

152. **Патент 2206552 Российская Федерация, МПК[7] C 05 B 19/00, C 05 D 1/00, C 05 C 9/02, C05 G 1/00.** Комплексное стеклянное удобрение пролонгированного действия и способ его получения / Лимбах И.Ю., Карапетян Г.О., Карапетян, К.Г., Кузнецов С.В., Докукина А.Ф., Смирнова З.А.; заявители и патентообладатели: Лимбах И.Ю., Карапетян Г.О., Карапетян, К.Г. – № 2001135966/12; заявл. 21.12.01; опубл. 20.06.03, Бюл. № 17. – 5с.

153. **Прянишников, Д.Н.** Избранные труды /Д.Н. Прянишников. – М.: Наука, 1976. – 591 с.

154. **Позин, М.Е.** Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот), ч. I, изд. 4-е, испр. / М.Е. Позин. – Л.: Химия, 1974. – 792 с.

155. **Позин, М.Е.** Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот), ч. II, изд. 4-е, испр. / М.Е. Позин. – Л.: Химия, 1974. – 762 с.

156. Плавленые фосфорно-магниевые удобрения / Л.Н. Сыркин, А.П. Процюк, М.П. Арлиевский, А.И. Орлов. – Черкассы: НИИТЭХИМ, 1992. – 95 с.

157. **Процюк, А.Л.** О субсолидусном строении четверных фосфатных систем, образованных окислами Ca, Mg, Al, Si и P / А.Л. Процюк // ДАН СССР,

1981. – Т. 257, № 5. – С. 1147 – 1150.

158. **Процюк, А.П.** Взаимодействие ортофосфата кальция с форстеритом, окерманитом и диопсидом / А.П. Процюк, К.И. Поляков, О.А. Залкинд // Фосфаты-87: Тр. Всесоюз. конф. – Ташкент: ФАН, 1987. – С. 227.

159. **Процюк, А.П.** Фазовые соотношения в системе $CaO – MgO – P_2O_5 – SiO_2$ / А.П. Процюк, К.И. Поляков, О.А. Залкинд // Тр. VII Всесоюз. совещания по физико-химическому анализу. – Фрунзе: Илим, 1988. – С. 204 – 205.

160. **Процюк, А.П.** Физико-химические основы получения фосфорно-магниевых удобрений из руд Ковдорского месторождения / А.П. Процюк // Докл. АН СССР. – 1982. – Т. 262, № 4. – С. 936 – 938.

161. **Процюк, А.П.** Определение требований к плавленым магниевым фосфатам и сырью для их производства / А.П. Процюк, В.И. Пирогов, А.И. Чепляев // Фосфаты-84: Тез. Докл. VI Всесоюз. конф. по фосфатам. – Алма-Ата, 1984. – С. 97 – 98.

162. Переработка ковдорского апатитового концентрата с различными добавками в циклонной камере / В.Н. Галина, А.И. Чепляев, В.И. Пирогов и др. // Теория и практика циклонных технологических процессов в металлургии и других отраслях промышленности: Тез. докл. XII Всесоюз. науч.-техн. конф. – Днепропетровск, 1982. – С. 54 – 56.

163. Получение плавленых кальциево-магниевых фосфатов из сырья Ковдорского месторождения / А.О. Кожевников, А.И. Тимченко, Н.Н. Дербунович и др. // Хим. пром-сть. – 1983. – № 10. – С. 26 – 28.

164. **Пронкин, А.А.** Исследование в области физической химии галогенсодержащих фосфатных стекол: Дис… докт. хим. наук: 02.00.04 / А.А. Пронкин. – Л., 1979. – 379 с.

165. **Прянишников, В.П.** Ковалентная модель кремнезема и общие закономерности стеклообразования / В.П. Прянишников // Стеклообразное состояние. – Л., 1971. – С. 55 – 69.

166. **Порай-Кошиц, Е.А.** О структуре стеклообразных веществ / Е.А. Порай-

Кошиц // ДАН СССР. – 1942. – Т. 36, № 9. – С. 285 – 287.

167. **Порай-Кошиц, Е.А.** Возможности и результаты рентгеновских методов исследования стеклообразных веществ / Е.А. Порай-Кошиц // Строение стекла. Тр. совещания по строению стекла. – М. – Л., 1956. – С. 30 – 43.

168. **Пронкин, А.А.** Спектры ЯМР ^{31}P водных растворов стекол состава $(1 - - x)NaPO_3 – xLiPO_3$ / А.А. Пронкин, А.А. Ильин, Н.И. Юмашев // Физ. и хим. стекла. – 1985. – Т. 11, № 6. – С. 917–919.

169. **Плюснина, И.И.** Инфракрасные спектры минералов /И.И. Плюснина. – М.: Изд-во МГУ, 1977. – 351 с.

170. **Палкина, К.К.** Кристаллохимия конденсированных фосфатов / К.К. Палкина // Изв. АН СССР, сер. неорг. мат. – 1978. –Т. 14, № 5. – С. 789–802.

171. Пеностекло. Научные основы и технология / Н.И. Минько, О.В. Пучка, В.С. Бессмертный, Р.Г. Мелконян. – Воронеж: Научная книга, 2008. – 167 с.

172. Пеностекло – современный эффективный неорганический теплоизоляционный материал / Н.И. Минько [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 6. – С. 849 – 854.

173. Получение защитно-декоративных покрытий на стеновых материалах методом плазменного оплавления: Монография / В.С. Бессмертный, Н.И. Бондаренко, И.Н Борисов, Д.О. Бондаренко. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2014. – 124 с.

174. Пеностекло с защитно-декоративным покрытием / В.С. Бессмертный [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2009. – № 1. – С. 21 – 22.

175. Плазмохимическое модифицирование блочных теплоизоляционных материалов / Н.М. Здоренко [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2018. – № 6. – С. 9 – 14.

176. Плазмохимические методы получения покрытий на поверхности пеностекла / О.В. Пучка, В.С. Бессмертный , С.В. Сергеев, С.С. Вайсера // Вестник белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2013. – № 3. – С. 147 – 150.

177. **Петровский, Г.Т.** М.В. Ломоносов и оптическое стекло в СССР (к 275-летию со дня рождения) / Г.Т. Петровский // Физ. и хим. стекла. – 1988. – Т. 12, № 5. – С. 513 – 519.

178. Применение удобрения Осмокот. – URL: uhodvdomashnihusloviah.ru/ primenenie-udobreniya-osmokot. Дата обращения 08.05.2019.

179. Перспективы использования AVA для восстановления плодородия почв / Карапетян К.Г., Косырева И.А., Лимбах И.Ю., Ткаченко К.Г. // Тезисы докладов II международного конгресса химических технологий Тезисы докладов II международного конгресса химических технологий. – СПб, 2001. – С.

180. Рациональное применение удобрений: Пособие / И.Р. Вильдфлуш, А.Р. Цыганов, В.В. Лапа, Т.Ф. Персикова. – Горки: Белорусская государственная сельскохозяйственная академия, 2002. – 324 с.

181. Рецептурно-технологические параметры получения нефтесорбентов на основе электровакуумного стекла С95-2 и закономерности сорбции ими нефти / В.Е. Коган, П.В. Згонник, Т.С. Шахпаронова, Д.О. Богатенко // Международный научно-исследовательский журнал. – 2016. – № 4 (46), Ч. 6. – С. 146 – 149.

182. Расширение области применения пеностекла / Н.И. Минько, К.Н. Гридякин, В.М. Нарцев, А.С. Булгаков // Наукоемкие технологии и инновации: Сб. докладов Международной научно-практической конференции, Белгород, 6 – 7 октября 2016 г. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2016. – С. 256 – 260.

183. Реактивы. Аммоний молибденовокислый. Технические условия. Издание официальное. Переиздание с изменениями. – М.: Изд-во стандартов, 1978. – 7 с.

184. **Румянцев, В.А.** Нефтяные разливы в Балтийском море или почему авария танкера «Tern» в 2001 году привела к тем же печальным результатам, что и авария танкера «Антонио Грамши» в 1987 году / В.А. Румянцев, А.Б. Левченко. – URL: http://spb.org.ru/lake/win/eco.htm. Дата обращения 08.05.2019.

185. **Степанов, Б.И.** Бернар Палисси / Б.И. Степанов // Наука и жизнь. –

1939.– № 10. – С. 40 – 44.

186. **Соколовский, А.А**. Краткий справочник по удобрениям / А.А. Соколовский, Т.П. Унанянц. – М.: Химия, 1977. – 464 с.

187. Свойства, получение и применение минеральных удобрений: Учеб. пособие / Б.А. Дмитревский, В.И. Юрьева, В.А. Смелик и др. – СПб.: Проспект Науки, 2003. – 306 с.

188. **Стожаров, А.И.** Исторический очерк развития представлений о структуре стекла / А.И. Стожаров, С.В. Немилов // Труды ГОИ. – 1985. – Т. 58, вып. 192. – С. 148 – 157.

189. **Соколов, И.А.** Процессы переноса и структура стеклообразных твердых электролитов: Дис… докт. хим. наук: 02.00.21 / И.А. Соколов. – СПб, 2005 – 396 с.

190. **Соклаков, А.И.** Элементы кристаллической структуры в стеклообразных метафосфатах / А.И. Соклаков, Н.Л. Портнова, В.В. Нечаева // Стеклообразное состояние: Тр. V Всесоюзного совещания. – М. – Л.: Наука, 1971. – С. 144 – 153.

191. Строение анионной матрицы щелочных фосфатных стекол / И.А. Соколов [и др.] // Вестник Санкт-петербургского университета. – 2012. – Сер. 4, вып. 4. – С. 54 – 74.

192. Структурное состояние фтора в стеклах системы $(1 - x)LiPO_3 – (x)LiF$ по данным ^{31}P и ^{19}F спектроскопии ЯМР водных растворов / Н.И. Юмашев, А.А. Пронкин, А.А. Ильин, Л.В. Юмашева // Физ. и хим. стекла. – 1991. – Т. 17, № 1. – С. 210–213.

193. Строение анионной составляющей стекол состава $0{,}975MePO_3 – 0{,}025MeF$ (Me = Li, Na) по данным двумерной гомоядерной корреляционной спектроскопии ЯМР их водных растворов / Н.И Юмашев, И.С. Подкорытов, А.А. Пронкин, Л.В. Юмашева // Физ. и хим. стекла. – 1996. – Т. 22, № 5. – С. 596–602.

194. **Соломонюк, Н.С.** Повреждаемость блоков плавучести из пеностекла для

подводных аппаратов / Н.С. Соломонюк // Восточно-Европейский журнал передовых технологий.– 2011. – № 4 (52). – С. 43 – 47.

195. **Свергузова, С.В.** Комплексное обезвреживание сточных вод, ути-лизация осадков водоочистки и вторичное использование гипсо- и металлсо-держащих промышленных отходов: Автореф. дис … докт. техн. наук: 03.00.16 / С.В. Свергузова. – Казань, 2008. – 38 с.

196. **Субботина, Е.В.** Использование инновационных технологий рациональ-ного природопользования с целью решения проблем утилизации отходов горнопромышленного региона / Е.В. Субботина, К.Г. Карапетян // Совре-менные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1-1. – С. 209.

197. **Сафронов, А.Н.** Новые направления исследования вибрационной конус-ной дробилки / А.Н. Сафронов, С.В. Казаков, Е.В. Шишкин // Обогащение руд. – 2012. – № 5. – С. 40 – 42.

198. Стекловидные фосфатные материалы в новых технологиях очистки поч-вы и воды от нефтепродуктов / И.В. Бойкова, К.Г. Карапетян, И.Ю. Лимбах, М.Н. Рябова // Экология и промышленность России. – 2006. – № 11. – С. 7 – 8.

199. **Тимирязев, К.А.** Земледелие и физиология растений. Избранные лекции и речи / К.А. Тимирязев. – М.: Гос. изд-во сельхоз. лит-ры, 1957. – 328 с.

200. Технология неорганических веществ и минеральных удобрений: Учебник для техникумов / Е.Я. Мельников, В.П. Салтанова, А.М. Наумова, Ж.С. Блинова. – М.: Химия, 1983. – 432 с.

201. **Трушников, В.Е.** Разработка мелиоранта из фосфатно-магниевых отхо-дов для рекультивации почв, загрязняемых кислотными осадками и тяже-лыми металлами: Автореф. дис… докт. техн. наук: 06.01.02 / В.Е. Трушников. – М., 2012. – 35 с.

202. Термические процессы переработки фосфатов на удобрения/ С.И. Вольфкович, Н.Н. Постников, В.В. Илларионов и др. // Исследования по производству минеральных удобрений. – М.: Изд-во НИУИФ, 1957. –

С. 49 – 72.

203. **Тамман, Г.А**. Стеклообразное состояние / Г.А. Тамман. – М., 1935. – 136 с.

204. **Тарасов, В.В.** Полимерное строение борного ангидрида и натриевоборатных стекол / В.В. Тарасов // Стеклообразное состояние: Сб. науч. тр. – Минск, 1964. – Т. 3, вып. 4. – С. 112 – 119.

205. **Тарасов, В.В.** Проблемы физики стекла / В.В. Тарасов. – М.: Стройиздат, 1979. – 256 с

206. Теплоизоляционные стекломатериалы. Пеностекло: монография / Н.И. Минько, О.В. Пучка, М.Н. Степанова, С.С. Вайсера.– 2-е изд., испр. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2016. – 263 с.

207. ТУ 2189-001-50032241-99. Удобрение комплексное минеральное стекловидное пролонгированного действия «Агровитаква-AVA». – СПб, 2006. – 21 с.

208. **Устьянцев, В.М.** Диаграммы состояния частных систем $NaCaPO_4$ – MgO, $NaMgPO_4$ – $NaCaPO_4$, $Na_2CaMg(PO4)_2$ – MgO, $NaCaPO_4$ – Mg_2SiO_4, $Ca_3(PO4)_2$ – Mg_2SiO4 / В.М. Устьянцев, М.Г. Третникова // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1976. – Т. 12, № 7. – С. 1894 – 1896.

209. **Урих, В.А.** Исследование молекулярного состава полифосфатов кальция методом ЯМР ^{31}P / В.А. Урих, Н.Я. Коротеева, О.Ю. Фишбейн // Изв. АН КазССР. – 1986. – Т. 2354, № 1. – С. 3–7.

210. **Урьев, Н.Б.** Текучесть суспензий и порошков / Н.Б. Урьев, А.А. Потанин. – М.: Химия, 1992. – 296 с.

211. **Фельц, А.** Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела / А. Фельц. – М.: Мир, 1986. – 558 с.

212.**Филипович В.Н.** О природе и взаимосвязи изменений свойств стекол при стекловании / В.Н. Филипович, А.М. Калинина // Стеклообразное состояние. – Л., 1971. – С. 28 – 34.

213.**Филипович, В.Н.** Проблема связи структуры стекла с его способностью к объемной кристаллизации / В.Н. Филипович, А.М. Калинина, В.М. Фокин //

Стеклообразное состояние. – Л., 1983. – С. 124 – 131.

214. **Филипович, В.Н.** О природе структурных изменений и флуктуаций в расплавах и стеклах в зависимости от температуры / В.Н. Филипович // Физ. и хим. стекла. – 1989. – Т. 15, № 3. – С. 322 – 330.

215. Фазовые превращения фосфатов магния при нагревании / Л.Б. Хорошави [и др.] // Неорг. матер. – 1969. – Т. 5, № 9. – С. 1566 – 1572.

216. Формирование пористой структуры пеностекол для сельского хозяйства / Б.М. Гольцман, Е.А. Яценко, Н.С. Карандашова, И.В. Малахов // Центральный научный вестник. – 2017. – Т. 2, № 12 (29). – С. 60 – 61.

217. Физико-химические аспекты получения нефтесорбентов из фосфатных пеностекол и кинетика нефтепоглощения / В.Е. Коган, П.В. Згонник, Т.С. Шахпаронова, Д.О. Ковина // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2014. – № 04 (63). – С. 33 – 36.

218. Характер кинетических кривых нефтепоглощения стеклообразными сорбентами органической природы как функция структурных особенностей используемого полимера / В.Е. Коган, П.В. Згонник, Т.С. Шахпаронова, З.В. Суворова // Международный научно-исследовательский журнал. – 2017 – № 6 (60), Ч. 2. – С. 88 – 93.

219. **Шахпаронова, Т.С.** Фосфатные пеностекла – перспективный материал для ликвидации разливов нефти и дизельного топлива на поверхности акваторий / Т.С. Шахпаронова, Д.О. Собянина // Актуальные проблемы химического и экологического образования: Сб. научных трудов 64 Всероссийской научно-прак-тической конференции химиков с международным участием, Санкт-Петербург, 13 – 15 апреля 2017 г. – СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2017. – С. 405 – 407

220. **Шульц, М.М.** Кислотно-основная концепция в применении к оксидным расплавам и стеклам и учение Д.И. Менделеева о стеклообразном состоянии / М.М. Шульц // Физ. и хим. стекла. – 1984. – Т. 10, № 2. – С. 129 – 138.

221. **Школьников, Е.В.** Парциальные величины и особенности строения халь-

когенидных стеклообразных полупроводников / Е.В. Школьников // Физ. и хим. стекла. – 1977. – Т. 3, № 4. – С. 356 – 368.

222. **Школьников, Е.В.** К определению стеклообразующей способности неорганических расплавов / Е.В. Школьников // Физ. и хим. стекла. – 1985. – Т. 11, № 4. – С. 501 – 504.

223. Электрические свойства и строение стекол систем $K_2O - Al_2O_3 - ZnO - P_2O_5$ / И.А. Соколов, М.Е. Крийт, А.А. Пронкин, В.Н. Нараев // Известия Санкт-Петербургского технологического института (технологического университета). – 2012. – № 16 (42). – С. 18 – 20.

224. Эффективность грохочения при круговых и прямолинейных колебаниях / Л.А. Вайсберг, Т.М. Балдаева, К.С. Иванов, А.А. Отрощенко // Обогащение руд. –2016. – № 1. – С. 3 – 6.

225. **Юмашев, Н.И.** Строение анионной составляющей стеклообразных фторсодержащих фосфатов лития и натрия по данным $^{31}P - ^{31}P$ двумерной гомоядерной корреляционной спектроскопии ЯМР их водных растворов / Н.И. Юмашев, А.А. Пронкин, Л.В. Юмашева // Физ. и хим. стекла. – 1996. – Т. 22, № 5. – С. 603–608.

226. **Юмашев, Н.И.** Строение анионной составляющей стеклообразных фторсодержащих фосфатов лития и натрия по данным $^{31}P - ^{31}P$ двумерной гомоядерной корреляционной спектроскопии ЯМР их водных растворов / Н.И. Юмашев, А.А. Пронкин, Л.В. Юмашева // Физ. и хим. стекла. – 1996. – Т. 22, № 5. – С. 603–608.

227. **Яценко, Е.А.** Разработка составов легкоплавких фосфатных стеклоэмалевых покрытий для алюминия на основе композиций в системе $R_2O - TiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - P_2O_5$ / Е.А. Яценко // Физ. и хим. стекла. – 2011. – Т. 37, № 1. – С. 390 – 392.

228. **Arai, T.** Temperature dependence of vibrational spectra in crystalline, amorphous and liquid As_2Se_3 / T. Arai, S. Komiya, K. Kido // J. Non-Cryst. Sol. – 1975. – V. 18, N 2.– P. 289 – 294.

229. Anion exchange chromatographic separation of linear phosphates with eluent containing a chelating agent / T. Nakamura, T. Iano, A. Fugita, O. Ohashi // J. Cromatogr. – 1977. – V. 130. – P. 387 – 389.

230. **Ando, J.** Phase diagrams of $Ca_3(PO_4)_2$ – $Mg_3(PO_4)_2$ and $Ca_3(PO_4)_2$ – $CaNaPO_4$ systems / J. Ando // Bull. Chem, Soc. Japan. – 1958. – V. 31, N 3. – P. 201 – 205.

231. Application of computer technologies for modeling the process of formation of the porous structure of foamed glass / E.A. Yatzenko [et al.] // Glass and Ceramics. – 2017. – V. 74, Issue 7 – 8. – P. 267 – 269.

232. **Abd El-Rahman, H.** Implementation of neural network for monitoring and prediction of surface roughness in a virtual end milling process of a CNC vertical milling machine / H. Abd El-Rahman, R.M. El-Zahry, Y.B. Mahdy // J. of Engineering and Technology Research. – 2013. – V. 5, N. 4. – P. 63 – 78.

233. **Alekseev, A.I.** Thermodynamic parameters of double carbonate salts of the $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot nH_2O$ type / A.I. Alekseev, L.D. Barinova // Russian Journal of Applied Chemistry. – 1981. – V. 54.– P. 1925 – 1928.

234. **Corbridge, D.E.C.** The structural chemistry of phosporus compounds / D.E.C. Corbridge // Topics in phosphorus chemistry. 1966. – V. 3. – P. 357–394.

235. **Corbridge, D.E.C.** Infrared spectra of some inorganic phosphorous compounds / D.E.C. Corbridge, E.J. Lowe // J. of Chem. Soc. Engl. – 1954. – P. 493 – 502.

236. Comparative analysis of the complex vitreous fertilizers with microelements on the microflora of sod-podzolic and peat soil / I.A. Kosareva, K.G. Tkachenko, G.O. Karapetjan, I.Y. Limbach, K.G. Karapetjan, I. Rozhdestvensky // Journal of Plant Nutrition. – 2006. – V. 29. – P. 933 – 942.

237. Complex vitreous fertilizers for conservation agriculture: impact on the soil microflora / A. Kosareva, K.G.Tkachenko, G.O. Karapetyan, I.Yu. Limbach, K.G. Ka-rapetyan, I Rozhdestvensky // Congreso International Sobre “Agricultura de Con-servation”, 2016, 9 November – 11 November, Cordova, Spain – P. 411 – 416.

238. **Dubiel, M.** Nuclear magnetic resonance investigations of the structure of fluorophosphates glasses /M. Dubiel, D. Eurt // Phys. Status Solid. – 1987. – V. 100, N 2. – P. 415–422.

239. Domaine vitreux et conductivite electrique des verres du system LiCl –Li_2O – P_2O_5 / M. Doreau, E.L. Abou, A. Anouar, G. Robert // Mater. Res. Bull. – 1978. – V. 15, N 2. – P. 285–294.

240. **Dyr, T.** Model particle velocity on a vibrating surface / T. Dyr, P. Wodzin-ski // Physicochemical Problems of Mineral Processing. – 2002. V. 36. – P. 147–157.

241. **Elliott, E.** Physics of Amorphous Materials / E. Elliott. – London and New York: Longman Inc, 1986. – 386 p.

242. Electrical conductivity and Raman scattering spectra of the mixed glasses Ag-PO_3 with M = Cd, Hg, Pb. Correction between conductivity and structure / J.P. Malugani [et al] // Mater. Res. Bull. – 1978. – V. 13, N 10. – P. 1009–1016.

243. Evaluation of the competitiveness of wall building materials with glassy protective-decorative coatings obtained by plasma fusing / V.S. Bessmertnyi [et al.] // Glass and Ceramics. – 2015. – V. 72, Issue 1 – 2. – P. 41 – 46.

244.**Ebel, J.** Separation de polyphosphates par chromatographic sur colonne / J. Ebel, N. Busch // Compt. Rend. des seances de l'Academic des sciences. – 1956. –V. 242, N 5. – P. 647–649.

245. **Frankenheim, M.L.** Die Lehre von der Cohasion / M.L. Frankenheim. – Breslau, 1835. – 502 s.

246. Factors determining the nature of kinetic curves of oil absorption by phosphate glass based absorbents / V.E. Kogan, I.T Zhadovskiy, T.S. Shakhparonova, D.O. Sobianina // International Journal of Mechanical Engineering and Technology. – 2018. – V. 9, Issue 12. – P. 1232 – 1239.

247. Glass and polymer materials: effective oil sorbents / V.E. Kogan, P.V. Zgonnik, D.O. Kovina, V.A. Chernyaev // Glass and Ceramics. – 2014. – V. 10, Issue 11 – 12. – P. 425 – 428.

248. **Galeener, F.L.** The raman spectra and structure of pure vitreous P_2O_5 /

F.L. Galeener, T.E.S. Mikkelsen // Solid State Communic. – 1979. – V. 30. – P. 505 – 510.

249. **Greenfield, S.** Analytical chemistry of the condensed phosphates / S. Greenfield, M. Cliff. – Oxford – New York – Toronto – Sydney – Paris: Pergamon Press, 1975. – 202 p.

250. **Hagg, G.** The vitreous state / G. Hagg // J. Chem. Phys. – 1935. – V. 3, N 1. – P. 42 – 49.

251. Influence of vibration mode on the screening process /H. Dong, C. Liu, Y. Zhao, L. Zhao // International Journal of Mining Science and Technology. 2013. – V. 23, Issue 1. – P. 95–98.

252. **Joull. J.B.** Some investigation concerning the structure of ultraphosphates / J.B. Joul, S.A. Rias // J. Chem. Soc. – 1969. – V. 5. – P. 843–849.

253. **Jaeger, H.M.** Granular solids, liquids, and gases / H.M. Jager, S.R. Nagel., R.P Behringer // Rev. of Mod. Phys. – 1996. – V. 68, N 4. – P. 1259 – 1273.

254. **Jiang, H.** Properties of technological factors on screening performance of coal in equal-thickness screen with variable amplitude / H. Jiang, Y. Zhao C. Duan // Fuel. – 2017. – V. 188. – P. 511 – 521.

255. **Kokorina, V.F.** Glasses for infrared optics / V.F. Kokorina. – Boca Raton – New-York – London – Tokyo: CRC Press, 1996. – 236 p.

256. **Kogan, V.E.** New sorption materials on the basis of glasses for localization and elimination of emergency oil spills and oil products / V.E. Kogan, T.S. Shakhparo-nova, D.O. Kovina // 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016, 28 June– 6 July, Albena, Bulgaria, SGEM 2016 Conference Proceedings, 2016. – Book 5, V. 2. – P. 603 – 610.

257. **Kogan, V.E.** Physical and chemical fundamentals of obtaining reusable oil sorbents based on low-alkali aluminoborosilicate glasses and regularities of oil absorption by them / V.E. Kogan, A.A. Gafiullina, P.V. Zgonnik // International Journal of Applied Engineering Research. – 2016. – V. 11, N 9. – P. 6155 – 6159.

258. **Kogan V.E.** Specificity of the kinetics of oil absorption by sorbents based on

phosphorus-containing foam glasses / V.E. Kogan, T.S. Shakhparonova, D.O. Sobianina // 18th International Multidsciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018, 2 July – 8 July, Albena, Bulgaria, SGEM 2018 Conference Proceedings, 2018, , V. 18, Issue 5.1 – P. 831 – 836.

259. **Kogan V.E.** Composite oil absorbents in the polyurethane foam – phosphogypsum system / V.E. Kogan, P.V. Zgonnik, V.A. Chernyaev // International Journal of Civil Engineering and Technology. – 2018. – V. 9, Issue 13. – P. 963 – 972.

260. **Kawabe, M.** Phosphorus nuclear magnetic resonance in polyphosphate and determination of their hydrolysis rate constants / M. Kawabe, O. Ohashi, I. Yamaguchi // Bull. of the Chem. Soc. of Japan. – 1970. – V. 43, N 12. – P. 3705–3710.

261. **Kaz'mina, O.V.** Physicochemical modeling of composition of foam glass-crystal materials / O.V. Kaz'mina, V.I. Vereshchagin // Glass Physics and Chemistry. – 2015. – V. 41, N 1. – P. 122 – 126.

262. **Kazmina, O.V.** Using quartzofeldspathic waste to obtain foamed glass material / O.V. Kazmina, V.I. Vereshchagin // Resource-Efficient Technologies. – 2016. –V. 2, N 1. – P. 23 – 29.

263. 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.

264. **Kogan, V.E.** Rational use of science of chemistry as a factor for environ-mental safety and ensuring ecosystem purity / V.E Kogan, T.S. Shakhparonova // 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2017, June 29 – July 5, Albena, Bulgaria, SGEM 2017 Conference Proceedings. – 2017. – V. 17, Issue 51. – P. 773 – 780.

265. **Karapetyan, K.G.** Structural features of phosphate glasses for the production of agrotechnical materials / K.G. Karapetyan, O.V. Denisova // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2018. – V. 194, N 4, – P. 1 – 4.

266. **Karapetyan, K.** Technology of processing of apatites in the production of fused phosphates as modern highly effective fertilizers / K. Karapetyan, N. Dzhevaga // 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.

267. **Kogan, V.E.** Phosphate glasses as a basis of ecologically safe fertilizers of prolonged action and biosorbents – hydrocarbon destructors / V.E. Kogan, K.G. Karapetyan // 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.

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

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

270. **Karapetian, K.** Prospects for the use of modern glassy phosphate fertilizers in water protection zones / K. Karapetian, N. Dzhevaga // 16th International Multidsciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016, 28 June – 6 July, Albena, Bulgaria, SGEM 2016 Conference Proceedings, 2016. – V. 2. – P. 627 – 634.

271. **Karapetyan, K.G.** Application of glassy phosphate fertilizers of prolonged action in coastal areas and in water protection zones / K.G. Karapetyan, D.Yu. Krasnouhova // 19th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2019, June 28 – July 7, Albena, Bulgaria, SGEM 2019 Conference Proceedings. – 2019. – V. , Issue . – P. – .

272. **Karapetyan, K.G.** Modern glassy phosphate fertilizers / K.G. Karapetyan //

Chemical Sciences Journal. Proceedings of European Chemistry Congress, June 16 – 18, 2016, Rome, Italy. – 2016. – V. 7, N 2. – P. 152.

273. **Karapetian, K.** Modern technologies of complex processing of phosphates / K. Karapetian, N. Dzhevaga // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2017. – V. 12, N 15. – P. 4588 – 4594.

274. **Liebau, F.** Die Kristallchemie der phosphate / F. Liebau // Fortschr. Miner. – 1966. – Bd. 42, H. 2. – S. 266 – 301.

275. **Limbach, I.Y.** Agricultural and environmental technologies based on phosphate glasses / I.Y. Limbach, K.G. Karapetyan // 16th International Scientific Symposium "Ecology-2007", 4 June –8 June, Sunny Beach, Bulgaria, Conference Proceedings, 2007. – P.

276. **Moynihan, C.T.** Dependence of the glass transition temperature on heating and cooling rate / C.T. Moynihan, A.J. Easteal, J. Wilder // J. Phys. Chem. – 1974. – V. 78, N 26. – P. 2673 – 2677.

277. **Murthy, M.K.** Phosphate-halide systems: I. Constitution of $NaPO_3$ – NaF glasses / M.K. Murthy, A. Mueller // J. Amer. Ceram. Soc. – 1963. – V. 46, N 11. – P. 530 – 535.

278. **Malugani, J.P.** Conductivite ionique daus les verres $LiPO_3$ – LiX (X = CI, Br, I) / J.P. Malugani, G. Robert // Mater. Res. Bull. – 1979. – V. 14, N 8. – P. 1075 – 1081.

279. **Ohashi, S.** Separation of inorganic phosphates by molecular-sieve chromatography / S. Ohashi, N. Yosa, Y. Ueno // J. Cromatogr. – 1966. – V. 24. – P. 300 – 301.

280. **Obald, A.C.** The heat capacity of super cooled liquid glycerol / A.C. Obald, F. Newton // J. Amer. Chem. Soc. – 1937. – V. 59, N 12. – P. 2495 – 2499.

281. **Pauling, L.** The crystal structure of aluminium metaphosphate, $Al(PO_3)_3$ / L. Pauling, J Sherman // Z. Kristallogr. – 1930. – Bd. 74, H. 3/4. – S. 306 – 332.

282. **Parte, E.** Crystal chemistry of tetrahedral structures / E. Parte. N.-Y.: Gordon and Breach Science Publishers, 1964. – 176 p.

283. **Randall, J.T.** X-ray diffraction and the structure of vitreous solids / J.T. Randall, H.P. Rooksby, B.S. Cooper // Z. Krist. – 1930. – B. 75, H. 3/4. – S. 196 – 214.

284. **Rouse, G.B.** Mixed alkali glass spectra and structure / G.B. Rouse, P.I. Mil-ler, W.M. Risen // J. Non-Cryst. Solids. – 1978. – V. 28, N 2. – P. 193–208.

285. **Rossel, T.** Die chrome chromatographishe analyse von phosphaten. Teil III. Weitere erkentnisse .uber die quantative papier chromatographie kondensierten phosphate / T. Rossel // Z. Anal. Chem. – 1967. – Bd. 225, N 3. – S. 391–402.

286. **Rozhdestvensky, I.A.** Ecological aspects of phosphate glasses application / I.A. Rozhdestvensky, I.Y. Limbach, K.G. Karapetyan // II International conference "CO-VAPHOS – II", 9 November – 11 November, 2006, Marrakesh, Morocco, Conference Proceedings. – 2006. – P. 47 – 59.

287. Resource-conserving technology of heat-insulation-decorative glass-composite material based on ash-slag wastes / E.A. Yatsenko [et al.] // Glass and Ceramics. – 2015. – V. 72, Issue 5 – 6. – P. 216 – 219.

288. Specifics of oil and diesel fuel absorption by industrial polystyrene foams / Kogan V.E., P.V. Zgonnik, T.S. Shakhparonova, Z.V. Suvorova // International Journal of Mechanical Engineering and Technology. – 2018. – V. 9, Issue 12. – P. 1267 – 1277.

289. Synthesis of foamed glass based on slag and a glycerol pore-forming mixture / E.A. Yatsenko [et al.] // Glass Physics and Chemistry. – 2018. – V. 44, N. 2. – P. 152–155.

290. **Tammann, G.A.** Der Glaszistand / G.A. Tammann. – Leipzig, 1933. – 123 s.

291. 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

292. **Vogel, W.** Glass chemic / W. Vogel. – Leipzig, 1979. – 436 s.

293. **Walthall, J.H.** Fertilizer by fusion of rock phosphate with olivine / J.H. Walthall, G.L. Bridger // Ind. Eng. Chem. Res. – 1943. – V. 35, N 7. –

P. 774 – 777.

294. **Warren, B.E.** X-ray determination of structure of glass / B.E. Warren // J. Amer. Ceram. Soc. – 1934. – V. 17, N 8. – P. 249 – 254.

295. **Warren, B.E.** Fourier analysis of X-ray – patterns of vitreous SiO_2 and B_2O_3 / B.E. Warren, H. Krutter, O. Morningstar // J. Amer. Ceram. Soc. – 1936. – V. 19, N 7. – P. 202 – 206.

296. **Warren, B.E.** X-ray study of boric oxide – silica glass / B.E. Warren, C.S. Robinson, J. Biscoe // J. Amer. Ceram. Soc. – 1939. – V. 22, N 6. – P. 180 – 184.

297. **Winter-Klein, A.** Les formations des verres et le tableau periodique des elements /A. Winter-Klein // Verr. et refr. – 1955. – V. 9, N 3. – P. 147 – 156.

298. **Westman, A.E.R.** Constitution of soluble phosphate glasses / A.E.R. Westman, J. Growther // J. Amer. Ceram. Soc. – 1954. – V. 37, N 9. – P. 420 – 427.

299. **Westman, A.E.R.** Constitution of sodium, potassium and lithium phosphate glasses / A.E.R. Westman, P.A. Gartaganis // J. Amer. Ceram. Soc. – 1957. – V. 40, N 9. – P. 293 – 299.

300. **Yatsenko, E.A.** Effect of P_2O_5 addition on Li_2TiO_3 crystallization with opacification of white single-layer glass enamel coatings / E.A. Yatsenko // Glass and Ceramics. – 2011. – V. 67, Issue 11 – 12. – P. 390 –392.

301. **Yatzenko E.A.** Investigation of the raw materials' composition and ratio influence on the structure and properties of the foamed slag glass / E.A. Yatzenko, B.M. Goltsman, L.A. Yatzenko // Materials Science Forum. – 2016. – V. 843. – P. 183 – 188.

302. **Zachariasen, W.H.** The atomic arrangement in glass / W.H. Zachariasen // J. Amer. Chem. Soc. – 1932. – V. 54, N 10. – P. 3841 – 3851.

303. **Zgonnik, P.V.** The study of sorption kinetics of crude oil by adsorbents on the basis of foamed polyurethane/ P.V. Zgonnik, V.E. Kogan, V.A. Chernyaev // 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016, 28 June – 6 July, Albena, Bulgaria, 2016. – Book 4, V. 1. – P. 745 – 752.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
Расчет погрешности прямых измерений

1. Вычисляется среднее значение из *n* измерений (А.1)

$$\overline{\theta} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\theta_i , \qquad (А.1)$$

2. Находятся погрешности отдельных измерений (А.2)

$$\Delta\theta_i = \overline{\theta} - \theta_i , \qquad (А.2)$$

3. Вычисляются квадраты погрешностей отдельных измерений (А.3)

$$\left(\Delta\theta_i\right)^2, \qquad (А.3)$$

4. Определяется средняя квадратичная погрешность результата серии измерений (А4).

$$\Delta S_{\overline{\theta}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(\Delta\theta_i\right)^2}{n\left(n-1\right)}} , \qquad (А.4)$$

5. Окончательный результат записывается в виде (А.5)

$$\theta = \overline{\theta} \pm \Delta\theta , \qquad (А.5)$$

6. Относительная погрешность измерений (А.6)

$$\Delta\theta_{\text{отн}} = \frac{\Delta\theta}{\theta}100\,\% , \qquad (А.6)$$

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Нормы технологического режима

Таблица Б.1 - Нормы технологического режима

№ пп	Наименование стадии и потоков реагентов	Наименование технологических показателей			
		Скорость подачи реагентов	Температура	Давление	Прочие показатели
1	**Прием, приготовление и складирование раствора поташа.**				
1.1	Циркуляционный сборник (раствор поташа)				уровень не более 3,2 м, погрешность измерения ± 0,20 м, $h_{max} = 3,04$ м
1.2	Раствор поташа в хранилище				уровень не более 5,2 м, погрешность измерения ± 0,20 м, $h_{max} = 5,04$ м
2	**Приготовление щелочной суспензии.**				
2.1	Щелочная суспензия в сборнике		40 – 70°С		уровень не более 4,5 м, погрешность измерения ± 0,20 м, $h_{max} = 4,35$ м
2.2	Трубопровод подачи раствора поташа в сборник	2,5 – 4 м^3/час			

Продолжение таблицы Б.1

№ пп	Наименование стадии и потоков реагентов	Наименование технологических показателей			
		Скорость подачи реагентов	Температура	Давление	Прочие показатели
2.3	Подача магнезитового порошка в сборник	200 – 800 кг/час			
3	**Прием и складирование экстракционной фосфорной кислот**				
3.1	Фосфорная кислота в хранилище				уровень не более 5,2 м, погрешность измерения ±0,20 м, $h_{max} = 5,04$ м
4	**Приготовление фосфатной пульпы.**				
4.1	Подача фосфорной кислоты в хранилище	10 – 30 м^3/час			
4.2	Подача фосфоритной муки в хранилище	1000 – 2500 кг/час			
5	**Нейтрализция фосфатной пульпы щелочной суспензией в аппарате САИ**				
5.1	Трубопровод подачи фосфатной пульпы в аппарате САИ	15 – 90 м^3/ч, погрешность измерения ± 10 м^3/ч			
5.2	Трубопровод подачи щелочной суспензии в аппарат САИ	2,2 – 4 м^3/ч			

Продолжение таблицы Б.1

№ пп	Наименование стадии и потоков реагентов	Наименование технологических показателей			
		Скорость подачи реагентов	Температура	Давление	Прочие показатели
5.3	Циркуляционная камера и сепарационное пространство аппарата САИ	25 – 70 °С погрешность измерения ± 5 °С			
5.4	Трубопровод подачи продукционной пульпы из аппарата САИ				pH = 3,0 – 3,5, погрешность измерения ± 0,1
5.5	Продукционная пульпа в сборнике				pH = 3,0 – 3,5, погрешность измерения .± 0,1, массовая доля воды не более 60 %, уровень 1,5 – 5 м, погрешность измерения ± 0,1 м,
6	**Грануляция и сушка пульпы**				
6.1	Трубопровод подачи пульпы из сборника в аппарат БГС	10 – 25 м^3/ч, погрешность измерения ± 1 м^3/ч			массовая доля воды не более 60 %, плотность 1,30 – 1,52 г/см^3, погрешность измерения ± 0,02 г/см^3

Продолжение таблицы Б.1

№ пп	Наименование стадии и потоков реагентов	Наименование технологических показателей			
		Скорость подачи реагентов	Температура	Давление	Прочие показатели
6.2	Трубопровод подачи природного газа в топку	500 – 750 $м^3$/ч, погрешность измерения ± 25 $м^3$/ч, $v_{min} = 518 м^3$/ч, $v_{max} = 732$ $м^3$/ч		$(1,5 –2,0).10^{-3}$ МПа (150 – 200 $кг/м^2$), $p_{max} = 241 \cdot 10^5$ МПа (241 $г/м^2$), погрешность измерения ± $0,2.10^{-3}$ МПа (20 $кг/м^2$), $\rho_{min} = 20,9 \cdot 10^5$ $кг/см^2$ (20,9 $кг/м^2$),	
7	Готовый продукт на выходе из аппарата				
7.1	Готовый продукт из аппарата ФС			не более 60^o С, погрешность измерения ± 2 ^{o}С	
8	Хранение и отгрузка готового продукта				
8.1	Готовый продукт со склада при погрузке в вагоны (автоматический пробоотборник)				Массовая доля усвояемых фосфатов в пересчете на P2O5, %, не менее 46.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Аналитический контроль производства опытной партии шихты для удобрения AVA

Таблица В.1 - Аналитический контроль производства

Наименование стадий процесса, места измерения параметров или отбора проб	Наименование и позиция контролируемого параметра	Способ контроля и управления, частота контроля	Нормы и технические показатели.	Метод испытаний	Кто контролирует
1.Экстракционная фосфорная кислота в хранилище	плотность	после заполнения хранилища и по требованию	не менее 1,25 г/см^3	ареометр, методика ОАО «Фосфорит»	отбор – аппаратчик, анализ – контролер УТК
	массовая доля фосфорной кислоты (H_3PO_4) в жидкой осветленной фазе в пересчете на P_2O_5		не менее 20 %	фотоколориметрический, ТУ2121-035-00203915-2000	отбор – аппаратчик, анализ – контролер УТК
	отношение массовой доли сульфатной серы в пересчете на SO_3 к массовой доле H_3PO_4 в пересчете на P_2O_5		не более 0,1	турбидиметрический ТУ2121-035-00203915-2000	отбор – аппаратчик, анализ – контролер УТК

Продолжение таблицы В.1

Наименование стадий процесса, места измерения параметров или отбора проб	Наименование и позиция контролируемого параметра	Способ контроля и управления, частота контроля	Нормы и технические показатели.	Метод испытаний	Кто контролирует
	отношение массовой доли осадка к массовой доле H_3PO_4 в пересчете на P_2O_5		не более 0,09	гравиметрический, ТУ2121-035-00203915-2000	отбор – аппаратчик, анализ – контролер УТК
	массовая доля CaO,			атомноабсорбционный МВИ ОАО «Фосфорит»	отбор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ
	массовая доля MgO			атомноабсорбционный МВИ ОАО «Фосфорит»	отбор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ
	массовая доля SiO_2 (общ)			фотоколориметрический МВИ ОАО «Фосфорит»	отбор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ
	массовая доля F			потенциометрический МВИ ОАО «Фосфорит»	отбор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ

Продолжение таблицы В.1

Наименование стадий процесса, места измерения параметров или отбора проб	Наименование и позиция контролируемого параметра	Способ контроля и управления, частота контроля	Нормы и технические показатели.	Метод испытаний	Кто контролирует
2.Экстракционная фосфорная кислота из щелевого дозатора в хранилище	плотность	Во время подачи фосфорной кислоты в хранилище и по требованию	не менее 1,25 г/см^3	ареометр, методика ОАО «Фосфорит»,	отбор – аппаратчик, анализ – контролер УТК
	массовая доля фосфорной кислоты (H_3PO_4) в жидкой осветленной фазе в пересчете на P_2O_5		не менее 20 %	фотоколориметрический, ТУ2121-035-00203915-2000	отбор – аппаратчик, анализ – контролер УТК
	отношение массовой доли сульфатной серы в пересчете на SO_3 к массовой доле H_3PO_4 в пересчете на P_2O_5		не более 0,1	турбидиметрический ТУ2121-035-00203915-2000	отбор – аппаратчик, анализ – контролер УТК
	отношение массовой доли осадка к массовой доле H_3PO_4 в пересчете на P_2O_5		не более 0,09	гравиметрический, ТУ2121-035-00203915-2000	отбор – аппаратчик, анализ – контролер УТК

Продолжение таблицы В.1

Наименование стадий процесса, места измерения параметров или отбора проб	Наименование и позиция контролируемого параметра	Способ контроля и управления, частота контроля	Нормы и технические показатели.	Метод испытаний	Кто контролирует
	массовая доля CaO			атомноабсорбционный МВИ ОАО «Фосфорит»	отбор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ
	массовая доля MgO			атомноабсорбционный МВИ ОАО «Фосфорит»	отбор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ
	массовая доля SiO_2 (общ)			фотоколориметрический МВИ ОАО «Фосфорит»	отбор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ.
	массовая доля F			потенциометрический МВИ ОАО «Фосфорит»	отбор – аппаратчик, анализ– лаборант ЦЗЛ
3. Фосфоритная мука из контейнеров типа МКР	массовая доля P_2O_5	от каждой партии при поступлении в цех Аммофос	не менее 26,5 %	титриметрический ГОСТ 5716	отбор – аппаратчик, анализ – контролер УТК

Продолжение таблицы В.1

Наименование стадий процесса, места измерения параметров или отбора проб	Наименование и позиция контролируемого параметра	Способ контроля и управления, частота контроля	Нормы и технические показатели.	Метод испытаний	Кто контролирует
	массовая доля MgO			титриметрический ТУ 2183-039-00203915-99	Отбор – аппаратчик, анализ – контролер УТК
	массовая доля CaO			титриметрический ТУ 2183-039-00203915-99	отбор – аппаратчик, анализ – контролер УТК
	массовая доля CO_2			газообъемный ТУ 2183-039-00203915-99	отбор – аппаратчик, анализ – контролер УТК
	массовая доля Fe_2O_3, Al_2O_3			атомноабсорбционный ТУ 2183-039-00203915-99	отбор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ.
	массовая доля K_2O, Na_2O			пламенно-фотометрический МВИ ОАО «Фосфорит»	отбор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ.

Продолжение таблицы В.1

Наименование стадий процесса, места измерения параметров или отбора проб	Наименование и позиция контролируемого параметра	Способ контроля и управления, частота контроля	Нормы и технические показатели.	Метод испытаний	Кто контролирует
	массовая доля F			потенциометрический МВИ ОАО «Фосфорит»	отбор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ.
4.Калий углекислый (поташ).	порошок белого цвета, массовая доля, % углекислого калия (K_2CO_3)	при поступлении в цех аммофос партии	не менее 98,0	титриметрический ГОСТ 10690-73, первый сорт	отбор проб и анализ УТК
	массовая доля, % Cl		не более 0,05	титриметрический, ГОСТ 10690-73	ЦЗЛ
	массовая доля, % нерастворимого в воде остатка		не более 0,05	гравиметрический ГОСТ 10690-73	ЦЗЛ
6. Порошок магнезитовый каустический ГОСТ 1216-87	массовая доля MgO, влажность	При поступлении в цех аммофос партии		Титриметрический ГОСТ 2642.8-86, п. 2	Отбор – аппаратчик, анализ – контролер УТК
	массовая доля CaO			титриметрический ГОСТ 2642.8-86, п. 2	отбор – аппаратчик, анализ – контролер УТК

Продолжение таблицы В.1

Наименование стадий процесса, места измерения параметров или отбора проб	Наименование и позиция контролируемого параметра	Способ контроля и управления, частота контроля	Нормы и технические показатели.	Метод испытаний	Кто контролирует
7.Фосфатная пульпа из хранилища	массовая доля P_2O_5, P_2O_5(усв), P_2O_5(в/р)	через 2 часа после дозировки компонентов, через каждые 4 часа в течение дозировки кислоты и фосмуки	15 – 25 % P_2O_5	фотоколориметрический МВИ ОАО «Фосфорит»	отбор – аппаратчик, анализ – контролер УТК
	массовая доля CaO,			атомно-абсорбционный МВИ ОАО «Фосфорит»	отбор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ
	массовая доля MgO			атомно-абсорбционный МВИ ОАО «Фосфорит»	обор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ
	соотношение массовых долей CaO / P_2O_5		0,22 – 0,25	расчетный	

Продолжение таблицы В.1

Наименование стадий процесса, места измерения параметров или отбора проб	Наименование и позиция контролируемого параметра	Способ контроля и управления, частота контроля	Нормы и технические показатели.	Метод испытаний	Кто контролирует
	массовая доля Fe_2O_3, Al_2O_3	по требованию		атомно-абсорбционный МВИ ОАО «Фосфорит»	отбор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ
	массовая доля SiO_2 (общ),	по требованию		фотоколориметрический МВИ ОАО «Фосфорит»	отбор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ
	массовая доля: F	по требованию		потенциометрический МВИ ОАО «Фосфорит»	отбор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ
8.Щелочная суспензия сборник	массовая доля K_2O	через 2 часа после дозировки компонентов, через каждые 4 часа в течение дозировки раствора поташа и магнезитового порошка	28 – 35 %	пламенно-фотометрический МВИ ОАО «Фосфорит»	отбор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ

Продолжение таблицы В.1

Наименование стадий процесса, места измерения параметров или отбора проб	Наименование и позиция контролируемого параметра	Способ контроля и управления, частота контроля	Нормы и технические показатели.	Метод испытаний	Кто контролирует
	массовая доля CaO, MgO		7 –11 %	титриметрический МВИ ОАО «Фосфорит»	отбор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ
	соотношение массовых долей K_2O / MgO		3,15 – 3,65 %	расчетный	
	плотность			гравиметрический МВИ ОАО «Фосфорит»	отбор – аппаратчик, анализ – контролер УТК
	вязкость	по требованию			отбор аппаратчик, анализ-лаборант ЦЗЛ
9. Пульпа шихты сборник	массовая доля P_2O_5 (общ).	каждые 2 часа и по требованию	15 – 20 %	Фотоколориметрический МВИ ОАО «Фосфорит»	Отбор – аппаратчик, анализ – контролер УТК
	массовая доля CaO,		3 – 6 %	титриметрический МВИ ОАО «Фосфорит»	Отбор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ

Продолжение таблицы В.1

Наименование стадий процесса, места измерения параметров или отбора проб	Наименование и позиция контролируемого параметра	Способ контроля и управления, частота контроля	Нормы и технические показатели.	Метод испытаний	Кто контролирует
	массовая доля MgO		1 – 4 %	титриметрический МВИ ОАО «Фосфорит»	отбор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ.
	массовая доля K_2O		5 – 7 %	пламенно-фотометрический МВИ ОАО «Фосфорит»	отбор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ
	плотность	каждые 2 часа	1,42 – 1,52 г/см^3	гравиметрический МВИ ОАО «Фосфорит»	отбор – аппаратчик, анализ – контролер УТК
	pH	каждые 2 часа	3 – 3,5	потенциометрический МВИ ОАО «Фосфорит»	отбор – аппаратчик, анализ – контролер УТК
	динамическая вязкость	по требованию			отбор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ.

Продолжение таблицы В.1

Наименование стадий процесса, места измерения параметров или отбора проб	Наименование и позиция контролируемого параметра	Способ контроля и управления, частота контроля	Нормы и технические показатели.	Метод испытаний	Кто контролирует
10.Сухой продукт из аппарата БГС	гранулометрический состав, массовая доля гранул	каждые 2 часа		гравиметрический ГОСТ 21560.1-82	отбор – аппаратчик, анализ – контролер УТК
	размером:				
	менее 1 мм		не более 10 %		
	от 1 до 4 мм		не менее 90 %		
	массовая доля P_2O_5 (общ)	каждые 2 часа	не менее 46 %	фотоколориметрический ГОСТ 20851.2, п. 1 и п.8	отбор – аппаратчик, анализ – контролер УТК
	массовая доля P_2O_5 (усв)	по требованию	40 – 45 %	фотоколориметрический ГОСТ 20851.2, п. 2, п. 8	отбор – аппаратчик, анализ – контролер УТК
	массовая доля P_2O_5 (в/р)	по требованию	40 – 45 %	фотоколориметрический ГОСТ 20851.2, п. 6, п. 8	отбор – аппаратчик, анализ – контролер УТК

Продолжение таблицы В.1

Наименование стадий процесса, места измерения параметров или отбора проб	Наименование и позиция контролируемого параметра	Способ контроля и управления, частота контроля	Нормы и технические показатели.	Метод испытаний	Кто контролирует
	массовая доля K_2O(общ.)	каждые 2 часа	не менее 15 %	пламенно-фотометрическй ГОСТ 20851.2, п. 1, п. 4	отбор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ
	массовая доля CaO, MgO	каждые 2 часа	9-12 % 4- 6 %	титриметрический ТУ 2186-029-00203915 - 2000	отбор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ
	массовая доля воды	каждые 2 часа		гравиметрический ГОСТ 20851.2	
	массовая доля Fe_2O_3, Al_2O_3	по требованию		атомно-абсорбционный МВИ ОАО «Фосфорит»	отбор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ
	массовая доля SiO_2 (общ),	по требованию	3 – 5 %	фотоколориметрический ТУ 2186-029-00203915 -2000	отбор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ.
	массовая доля F	по требованию		потенциометрический МВИ ОАО «Фосфорит»	отбор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ.

Продолжение таблицы В.1

Наименование стадий процесса	Наименование и позиция контролируемого параметра	Способ контроля и управления, частота контроля	Нормы и технические показатели.	Метод испытаний	Кто контролирует
11. Готовый продукт после аппарата ФС (механический пробоотборник)	гранулометрический состав, массовая доля гранул	каждые 2 часа, анализ из среднесменной пробы		гравимметрический ГОСТ 21560.1-82	отбор – аппаратчик, анализ – контролер УТК
	размером:				
	менее 1 мм		не более 10 %		
	от 1 до 4 мм		не менее 90 %		
	массовая доля P_2O_5(общ)		не менее 46 %	фотоколориметрический ГОСТ 20851.2, п.1, п,8	отбор – аппаратчик, анализ – контролер УТК
	массовая доля P_2O_5(усв)		40 – 45 %	фотоколориметрический ГОСТ 20851.2, п.2, п,8	отбор – аппаратчик, анализ – контролер УТК
	массовая доля P_2O_5(в/р)		40 – 45 %	фотоколориметрический ГОСТ 20851.2, п.6, п,8	отбор – аппаратчик, анализ – контролер УТК

Продолжение таблицы В.1

Наименование стадий процесса, места измерения параметров или отбора проб	Наименование и позиция контролируемого параметра	Способ контроля и управления, частота контроля	Нормы и технические показатели.	Метод испытаний	Кто контролирует
	массовая доля K_2O		не менее 15 %	пламенно-фотометрическй ТУ 2186-029-00203915 -2000	отбор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ.
	массовая доля CaO,		9 – 13 %	титриметрический ТУ 2186-029-00203915 - 2000	отбор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ
	массовая доля MgO		4 – 6 %	титриметрический ТУ 2186-029-00203915 - 2000	отбор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ.
	массовая доля SiO_2 (общ)		3 – 5 %	фотоколориметрический ТУ 2186-029-00203915 -2000	отбор – аппаратчик, анализ – лаборант ЦЗЛ
	статическая прочность гранул, слеживаемость, истираемость, пылимость, гигроскопичность	от партии		ГОСТ 21560.5-82 МВИ ОАО «Фосфорит» ГОСТ 21560.5-82	ОТК ЦЗЛ ЦЗЛ ЦЗЛ

Продолжение таблицы В.1

Наименование стадий процесса, места измерения параметров или отбора проб	Наименование и позиция контролируемого параметра	Способ контроля и управления, частота контроля	Нормы и технические показатели.	Метод испытаний	Кто контролирует
12. Циркуляционный раствор в сборниках	pH	каждые 2 часа		потенциометрически ПНД Ф 14.1:2:3:4:121-97	аппаратчик
13. Циркуляционный раствор в сборниках	pH	каждые 2 часа		потенциометрический ПНД Ф 14.1:2:3:4:121-97	аппаратчик
	плотность	каждые 2 часа		ареометр МВИ ОАО «Фосфорит»	аппаратчик
14.Парогазовая смесь после аппарата САИ	массовая конц. P_2O_5	по требованию, 1 раз в дневную смену		фотоколориметрический МВИ Волгопромэкология	отбор и анализ – лаборант ЦЗЛ
	массовая конц. K_2O			атомно-абсорбционный М 02-865-024-96	отбор и анализ – лаборант ЦЗЛ.
	массовая конц. CaO, MgO			атомно-абсорбционный М 02-865-024-96	отбор и анализ – лаборант ЦЗЛ.
15. Парогазовая смесь после аппарата БГС	массовая конц. P_2O_5	по требованию, 1 раз в дневную смену		фотоколориметрический МВИ Волгопромэкология	отбор и анализ – лаборант ЦЗЛ.
	массовая конц. K_2O			атомно-абсорбционный М 02-865-024-96	отбор и анализ – лаборант ЦЗЛ

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Акт об использовании результатов диссертационной работы

«УТВЕРЖДАЮ»
Президент ПАО «Светлана»,
кандидат технических наук
В.В. Попов
«10» октября 2019 г

АКТ
об использовании результатов диссертационной работы
Каралетяна Кирилла Гарегиновича
«Технология удобрений и биосорбентов
на основе фосфатных стекол»

Настоящим Актом подтверждаем, что результаты диссертационной работы доцента Санкт-Петербургского горного университета и докторанта Санкт-Петербургского технологического института (технического университета), кандидата химических наук, доцента Каралетяна Кирилла Гарегиновича «Технология удобрений и биосорбентов на основе фосфатных стекол», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук, использованы ООО «Светлана-Маловишерский стеклозавод» (ранее Маловишерский стеклозавод АООТ «Светлана») для варки стекол в базисной системе K_2O – (Mg,Ca)O – P_2O_5, (предназначены для получения стеклообразных удобрений пролонгированного действия и биосорбентов) в ванных стекловаренных печах, что ранее никем не было реализовано.

Были проведены три основные варочные кампании.

В первой варочной кампании варка стекла осуществлялась из базисной шихты производства ОАО «Фосфорит» (в настоящее время Кингисеппское предприятие ОАО «МХК «Еврохим» – ООО «Промышленная группа «Фосфорит») произведенной в соответствии с Патентом 219.755 Российская Федерация, МПК[7] С 03 С 3/16. Способ производства фосфатных стекол / Лимбах И.Ю., Каралетян Г.О., Каралетян, К.Г., Хлыновский А.М., Андреева Н.В., Юрьева В.И.,

Платонов А.И., Кузнецов С.В.; заявители и патентообладатели: Лимбах И.Ю., Карапетян Г.О., Карапетян, К.Г., Кузнецов С.В. – № 2001135953/03; заявл. 21.12.01; опубл. 27.10.02, Бюл. № 30. – 9 с., и позиционированной ОАО «Фосфорит» как фосфор- калий- магнийсодержащее удобрение суперфоска, и гранулированного комплекса микродобавок. Всего было использовано порядка 800 т базисной шихты, которая смешивалась с гранулированным комплексом микродобавок.

Варка производилась в ванной регенеративной печи с подковообразным направлением пламени. Площадь варочного бассейна 13 м^2, а его емкость – 5,85 м^3. Плановая производительность печи 3 т стекла в сутки. В качестве топлива использовался природный газ. Печь была снабжена двумя горелками. Перевод направления пламени осуществлялся через каждые 20 мин. Давление топлива на горелки составляло 0,05 кг/см^2. Температура подогрева воздуха в регенераторах была до 460 °С, а температура отходящих газов перед шибером на трубу – до 230 °С.

Давление газов в печи было нейтральным или отрицательным. Это достигалось регулировкой шибера перед трубой. Разрежение перед шибером на трубу составляло 11 – 14 мм вод. ст. Достигались полное сгорание топлива, атмосфера в печи окислительная или нейтральная. Не допускалось выноса факела из рабочих окон (или факела в рабочую часть). Это достигалось регулировкой горелок и шибера, давлением подаваемых в них топлива и воздуха, разряжением на трубу.

Длительность варки определялась экспериментальным путем по пробе, берущейся стекловаром. Варка считалась завершенной, даже если проба содержала незначительные, в том числе кристаллические, включения, а также свили, газовые пузыри и т.п.

Выработка стекла при непрерывном режиме работы составляла не более 63 кг/час. При периодическом режиме работы выработка производилась не чаще одного раза в смену. Максимальная масса выработки в смену – 500 кг. Стекломасса сливалась в металлические приемные лотки (либо на металлические листы)

на воздухе, толщина отливки не превышала 10 мм. Охлаждение проводилось на воздухе в самопроизвольном режиме.

Низкая скорость провара привела к тому, что производительность печи составила лишь 50 % от проектной. Среднесуточный съем стекломассы не превысил 1,5 т. Повышенное содержание серы в шихте (более чем в 2 раза по сравнению с допустимым) приводило к вспениванию стекломассы в печи, в процессе работы периодически печь приходилось останавливать и очищать из-за кристаллизации стекломассы, обусловленной, в частности, более низким (на порядка 6 масс. %) содержанием в шихте P_2O_5 по сравнению с предусмотренным техническим заданием. Более того, подавляющий объем продукции был выпущен в периодическом режиме с использованием ручной выработки, т.е. фактически ванная печь использовалась как горшковая, в которой в качестве большого горшка использовался бассейн печи.

В рассмотренных условиях на шихте производства ОАО «Фосфорит» было наработано порядка 500 т стекломассы.

Вторая варочная кампания осуществлялась на шихте производства ОАО «Волховский химический завод», изготовленной из жидкой шихты (пульпы) на основе термической ортофосфорной кислоты производства ОАО «Воскресенские минеральные удобрения», в которую вводились все необходимые микродобавки (без необходимости их грануляции). Было использовано порядка 400 т этой шихты.

Синтез стекол на основе данной шихты был осуществлен в стекловаренной печи с поперечным направлением пламени, обеспечившей среднесуточный съем стекломассы порядка 1,2 т (80 % от проектного). Площадь варочного бассейна 6 м^2 (ширина 1,2 м и длина 5 м). Глубина варочного бассейна 0,3 м. Отопление ванной печи осуществлялось природным газом посредством двухпроводных горелок через горелочные блоки. Горелочные блоки были установлены под углом 80 – 83 градуса к продольной оси печи против хода движения стекломассы. Количество горелок – 7 штук. По углам варочного бассейна под углом 45 градусов к

продольной оси печи были расположены фидеры, отапливаемые двухпроводными горелками. В связи с малым объемом вырабатываемой стекломассы загрузку шихты производили вручную периодически при помощи подкатного стола и скребка.

В данной печи бо́льшая часть продукции выработана в непрерывном режиме. При этом достигнуто, в частности, увеличение скорости провара, превышающей таковую для варок на шихте производства ОАО «Фосфорит» (при тех же условиях) в 1,5 – 2 раза и улучшение варочно-выработочных свойств. Вопрос выхода готовой продукции, улучшился ее товарный вид и потребительские показатели. Кроме того, процесс синтеза из нее фосфорсодержащих удобрений стал экологически полностью безопасным.

В то же время для производства шихты на ОАО «Волховский химический завод» была задействована только одна линия, что не позволяло обеспечить постоянный трехдневный запас шихты на Маловишерском стекольном заводе. Для преодоления этих сложностей на ОАО «Волховский химический завод» был организован выпуск дополнительного объема шихты путем сушки пульпы вне флеш-реактора. Такая шихта давала приемлемые результаты, однако ее использование и явилось причиной не выхода печи на проектную мощность.

В рассмотренных условиях на шихте производства ОАО «Волховский химический завод» было выработано порядка 300 т стекломассы.

Третья варочная кампания проводилась в прямоточной стекловаренной печи с поперечным направлением пламени с размерами варочного бассейна 1,0 × 2,8 м. На этой печи, которая используется и по настоящее время, шихта составлялась традиционным методом и смешивалась с комплексом микродобавок непосредственно перед синтезом. Все работы велись непосредственно на стекольном заводе, что исключало зависимость соблюдения технологического режима от своевременных поставок шихты другими предприятиями. В ряде случаев перед загрузкой в печь шихта с комплексом микродобавок увлажнялась

улучшенной термической ортофосфорной кислотой производства ОАО «Воскресенские минеральные удобрения».

Выработка стекломассы может производиться как в непрерывном, так и в периодическом режимах. В ходе проведения работ были преодолены сложности, связанные с быстрым разрушением стеклоприпаса, а также достигнута возможность грануляции стекломассы с получением гранул размером 3 – 5 мм, что исключало необходимость последующего дробления. Наличие такой печи, выводка и остановка которой не представляет значительных сложностей, позволяет выполнять разовые заказы небольшого объема. При объемах, не превышающих 10 – 12 т, бассейн печи может быть разделен, и выработка стекломассы при этом происходит в периодическом режиме вручную. Суточный съем стекломассы на этой печи составляет порядка 0,7 т в сутки. За время третьей варочной кампании получено порядка 200 т стекломассы.

Конструкционные особенности печи, технология синтеза стекла в ней и используемые для этого сырьевые материалы (они не дефицитные и не дорогостоящие), также как конструкция устройства для грануляции стекломассы являются «ноу-хау» авторов и ООО «Светлана-Маловишерский стекольный завод» подписано соглашение об их неразглашении.

Директор ООО «Светлана-Маловишерский стекольный завод» Степанов И.А.

Главный технолог Андреева Т.Н.

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Технологический регламент на производство стекла в системе

«K_2O – (Mg, Ca)O – P_2O_5»

АООТ «СВЕТЛАНА»
МАЛОВИШЕРСКИЙ СТЕКОЛЬНЫЙ ЗАВОД
ЗАО «АГРОВИТ»

Генеральный директор
«АГРОВИТ»
В.А. Леднев
«20» апреля 2001 г.

Главный инженер
Маловишерского стекольного завода
«АООТ СВЕТЛАНА»
М.М. Табиков
«20» января 2001 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ
на производство
СТЕКЛА в системе «K_2O – (Mg, Ca)O – P_2O_5»

«СОГЛАСОВАНО»: Главный,врач ГУ ЦГСЭН Новгородской области
_____ А.Н. Негров
« » **2001 г.**

Срок действия регламента
с « **1** » *января* 2001 г.
по« **12** » ***февраля*** 2006 г.

Настоящий технологический регламент распространяется на производство стекла в системе **K_2O-(Mg,Ca)O-P_2O_5** для дальнейшего использования в качестве удобрений минеральных стекловидных пролонгированного действия, в соответствии с **ТУ 2189-00102068574-99**, торговая марка – «Агровитаква-AVA». Предназначено для внесения в почву и аквариумы в качестве источника минерального питания растений.

Выпускается в бумажных битумированных мешках массой нетто 30 – 50 кг по ГОСТ 2226-75, а также полиэтиленовых пакетах массой нетто 5 кг и тубах из поливинилхлорида, массой нетто 0,1 и 0,6 кг. Материал потребительской тары по СанПин 42-123-4240-86.

Примерная запись при заказе:

Удобрение минеральное стекловидное «Агровитаква-AVA».

ТУ 2189-001-02068574-99

ЗАО «Агровит». Количество-500 кг в полиэтиленовых пакетах по 5 кг.

СОСТАВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕГЛАМЕНТА

№	Наименование	стр.
1.	Общая характеристика производства	3-4
2.	Характеристика выпускаемой продукции	4-6
3.	Характеристика сырья	6
4.	Схема и описание технологического процесса производства удобрений	7-12
5.	Нормы технологического режима и контроль производства	12
6.	Контроль производства и управление технологическим процессом	13-14
7.	Возможные неполадки и их устранение	14
8.	Спецификация основного оборудования	14

№	Наименование	стр.
9.	Отходы производства	14-15
10.	Охрана окружающей природной среды	16
11.	Основные правила безопасной эксплуатации производства	17-19
12.	Перечень инструкций по охране труда и технике безопасности	20
13.	Перечень нормативно-справочных документов, на которые даны ссылки в настоящем регламенте	21
14.	Лист согласований	22

1 . ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОИЗВОДСТВА

1.1. Маловишерский стекольный завод является филиалом АООТ «СВЕТЛАНА» (далее – Маловишерский стекольный завод)

1.2. Директор – Степанов И.А.

1.3. Завод располагается по адресу: г. Малая Вишера Новгородской области, ул. 3 КДО, д.1

Вид деятельности (основной) – производство.

Среднесписочная численность работающих 1013 человек.

Завод выпускает около 150 изделий различных наименований.

1.4. Основные виды продукции:

- фритта боросиликатная
- трубки и колбы для термосов из стекла СТ-3
- стеклозаготовки
- штенгеля
- трубки из стекла марки С93-1
- баллоны, цилиндры из стекла С52-1
- товары народного потребления

- электровакуумные комплектующие

- осваивается производство стекла в системе K_2O-(Mg,Ca)O-P_2O_5 для минеральных стекловидных удобрений

1.5. На производственной линии будет занято 12 чел.

1.5.1. Перечень по основным профессиям:

- стекловары – 2 чел., из них женщин – 0 чел.

- загрузчики – 8 чел., из них женщин – 0 чел.

- мастер-технолог – 1 чел., из них женщин – 1 чел.

1.6. Производительность линии по производству минеральных стекловидных удобрений (мешков по 50 кг):

В смену – 10 шт,

В месяц – 900 шт,

В год – 10900 шт

1.7. Данная продукция выпускается на участке цеха №1 по выпуску стеклоизделий общей площадью **1400 м^2** , в том числе участок с печью № 2 и примыкающей к нему территорией площадью **100,5 м^2**.

Шихтозаготовительный участок с промежуточным складом для хранения сырья **– 48 м^2**, участок упаковки с промежуточным складом хранения выпускаемой продукции **– 22 м^2** . Склад выпускаемой продукции находится вне цеха и имеет площадь **1062 м^2**. Склад сырья находится вне цеха и имеет площадь **52 м^2**.

Отопление – от существующих заводских сетей.

Освещение – от существующих заводских сетей.

Вентиляция – приточно-вытяжная с использованием стационарных заводских труб согласно заводскому проекту.

Бытовые помещения – согласно санитарным нормам и правилам, по заводскому проекту.

1.8 Производство данной продукции осуществляется на базе АООТ «СВЕТЛАНА» Маловишерского стекольного завода в соответствии

с договором № 1/01 от 01.11.00. г. персоналом завода по заказу патентовладельца и разработчика производимого удобрения – ЗАО «АГРОВИТ».

2.ХАРАКТЕРИСТИКА ВЫПУСКАЕМОЙ ПРОДУКЦИИ

2.1. Стекло в системе **K_2O-(Mg,Ca)O-P_2O_5,** используемое в качестве удобрения минерального стекловидного пролонгированного действия, торговая марка – «Агровитаква-AVA» - предназначено для внесения в почву и аквариумы в качестве источника минерального питания растений, производится методом высокотемпературного синтеза из шихтных материалов и микроэлементных добавок и изготавливается в соответствии с ТУ 2189-001-02068574-99.

2.2. Стекло в системе **K_2O-(Mg,Ca)O-P_2O_5,** используемое в качестве удобрения минерального стекловидного по физико-химическим показателям должно соответствовать требованиям и нормам, установленным в **таблице 1.**

Таблица 1.

<table>
<tr><th>Наименование показателя</th><th colspan="3">Норма</th></tr>
<tr><td>Внешний вид</td><td colspan="3">прозрачные и/или непрозрачные бесформенные гранулы</td></tr>
<tr><td>Цвет</td><td colspan="3">оттенки синей и зеленой части спектра</td></tr>
<tr><td>Базовый состав</td><td colspan="3">P_2O_5,K_2O,CaO,MgO</td></tr>
<tr><td>Микроэлементные добавки:</td><td colspan="3">Сверх 100%</td></tr>
<tr><td>Массовая доля общих фосфатов (P_2O_5), %</td><td colspan="3">49-56</td></tr>
<tr><td>Массовая доля общего калия (K_2O), %</td><td colspan="3">14-20</td></tr>
<tr><td>Гранулометрический состав: массовый процент гранул размером от 1,25 мм до 6 мм, %, не менее</td><td colspan="3">98,5</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Экспоненциальная зависимость растворения от времени и температуры
(базовые данные**)</td><td rowspan="3">Время, ч.</td><td colspan="2">Относительные изменения веса P_o/P</td></tr>
<tr><td>ТК/Т°С</td><td>ТК/Т°С</td></tr>
<tr><td>288 /15</td><td>333 /60</td></tr>
<tr><td>5
8
16
24
48</td><td>1,0002
1,0003
1,0007
1,0010
1,0019</td><td>1,0184
1,0269
1,0476
1,0689
1,1370</td></tr>
<tr><td>Масса упаковки, кг</td><td colspan="3">0,1; 0,6; 5,0; 30,0; 50,0</td></tr>
</table>

2.2.1. *Примечание*:

2.2.1.1. Массовая доля CaO составляет не менее 10%, MgO – не менее 4%, SiO_2 – не более 6,1%.

2.2.1.2. При производстве стекла в системе **K_2O-(Mg,Ca)O-P_2O_5,** используемого в качестве удобрения минерального стекловидного возможна фракция размером от 0,05 мм до 1,24 мм.

2.2.1.3. Во влажной атмосфере гранулы стекла в системе **K_2O-(Mg,Ca)O-P_2O_5,** используемого в качестве удобрения минерального стекловидного, покрываются белой пленкой продуктов гидролиза.

2.3. Приемка готовой продукции производится партиями.

2.4. На транспортную тару наклеивается бумажная этикетка с маркировкой следующего содержания:

наименование предприятия-изготовителя и (или) его товарный знак;

наименование продукции;

обозначение настоящих технических условий;

масса одной упаковки, кг;

количество потребительских упаковок в единице тары;

дата изготовления (месяц, год);

срок годности и условия хранения.

2.5. Транспортировка удобрения производится всеми видами транспорта при условии защиты от атмосферных осадков и механических повреждений с учетом требований ГОСТ 28471-90 и правил перевозок грузов, действующих на данном виде транспорта.

Не допускается использование транспортных средств, ранее использовавшихся для перевозки пестицидов и других вредных веществ.

2.6. Качество производимой продукции обеспечивается утвержденными в установленном порядке технологическим регламентом и инструкциями.

2.7. Безопасность продукции подтверждается гигиеническим заключением, выданным, органами и учреждениями Госсанэпиднадзора и Госстандарта.

2.8. Выпускаемая продукция защищена патентами РФ.

2.9. Потребность в материалах на 1 тонну готовой продукции

№ по/п	**Наименование материалов**	**ГОСТ или ТУ**	**Потребность в %**	**Потребность на одну тонну в кг**
1	СУПЕРФОСКА	ТУ 2186-029-00203915-2000	100,00	1429
2	Комплекс микродобавок	ГОСТ 18704-78, ГОСТ 4165-78 ГОСТ 3885-73, ГОСТ 435-78, ГОСТ 4467-79, ГОСТ 3765-78, ГОСТ 11081-75	Сверх 100%	28,6-42,9

3. ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЯ

3.1. В качестве сырья используется готовая шихта - СУПЕРФОСКА, согласно ТУ «2186-029-00203915-2000, утвержденному ОАО «Фосфорит» 18.04.2000г., высушенная при 130-250°С и комплекс микродобавок в количестве 2 – 3 кг на 100 кг СУПЕРФОСКИ.

3.2. СУПЕРФОСКА содержит в кг на 100 кг:

KH_2PO_4……29,74 ± 0,50
K_2CO_3……4,21 ± 0,20
K_2SiF_6 3,20 ± 0,10
$MgHPO_4$ 23,20 ± 0,30
$Ca(H_2PO_4)_2$ 23,77 ± 0,30
$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ 8,98 ± 0,30
$A1PO_4 \cdot 2H_2O$ 0,53 ±0,10
$FePO_4 \cdot 2H_2O$ 4,05 ±0,10
SiO_2 2,32 ± 0,50

ИТОГО: **100,00**

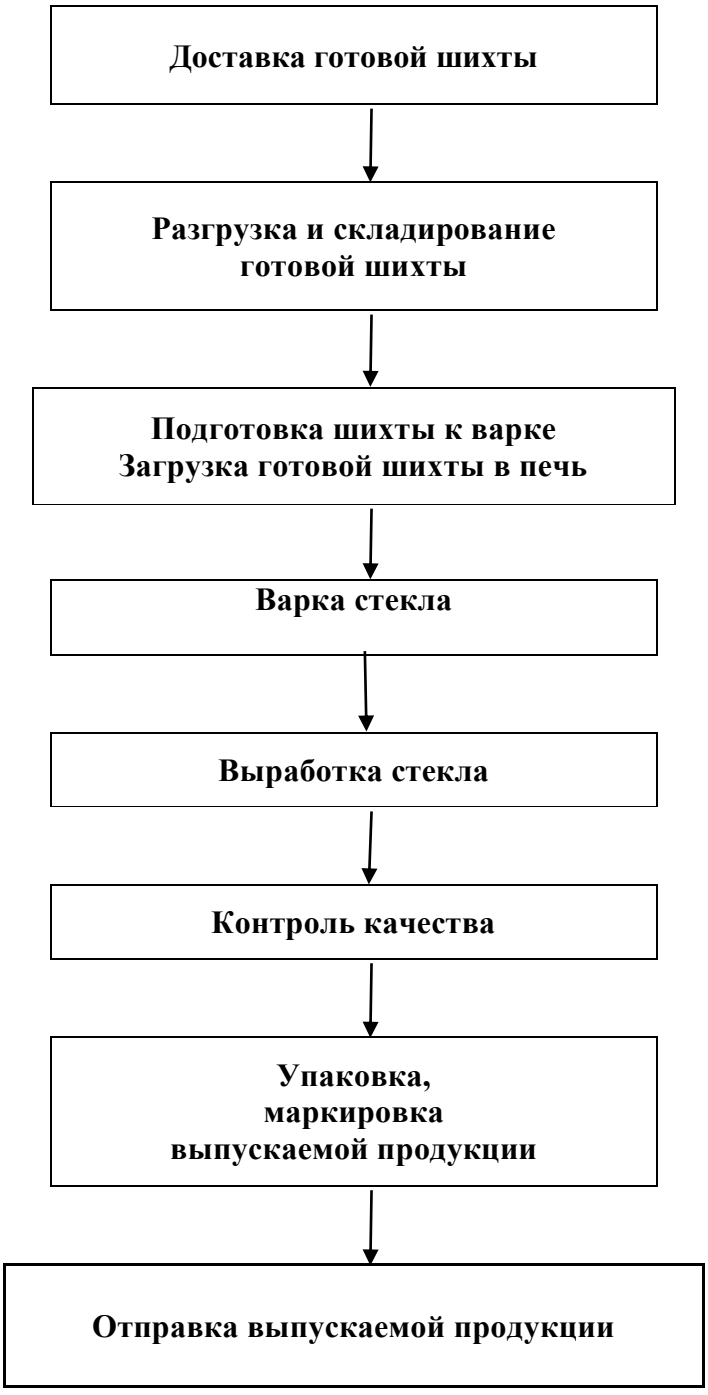
Комплекс микродобавок содержит оксиды, сульфаты и другие соли микроэлементов (Mn, Cu, Co, Mo, Se) и борную кислоту.

В ряде случаев в комплекс может вводиться дополнительно KH_2PO_4 и другие корректирующие добавки в пределах вышеуказанного количества комплекса микродобавок на100 кг СУПЕРФОСКИ.

4. СХЕМА И ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

производства стекла в системе K_2O-(Mg,Ca)O-P_2O_5 для дальнейшего использования в качестве удобрений минеральных стекловидных пролонгированного действия

4.1 Блок - схема производства



4.1.1. Доставка готовой шихты

4.1.1.1 Доставка готовой шихты на Маловишерский стекольный завод осуществляется всеми видами транспорта при условии защиты от атмосферных осадков и механических повреждений с учетом требований ГОСТ 28471-90 и правил перевозок грузов, действующих на данном виде транспорта.

4.1.1.2. Не допускается использование транспортных средств, ранее использовавшихся для перевозки пестицидов и других вредных веществ.

4.1.1.3.Готовая шихта (СУПЕРФОСКА и гранулированный комплекс микродобавок) поступает на Маловишерский стекольный завод в готовом виде в мягких контейнерах типа МКР по ТУ 2297-076-00209728-97 и ТУ 2297-001-449966665-2000.

4.1.2. Разгрузка и складирование готовой шихты

4.1.2.1. Для разгрузки готовой шихты применяются автопогрузчики, ж/д и производственные краны, производственные тележки, а также применение рабочей силы.

4.1.2.2. Для разгрузки сырья и материалов с применением рабочей силы привлекаются исключительно мужчины. Применение женского труда в этой сфере производства категорически запрещено.

4.1.2.3. Складирование сырья и материалов производится в специально отведенных для этого помещениях, соответствующих действующим санитарно-гигиеническим правилам и нормам, а также гигиеническим нормативам.

4.1.2.4. При использовании рабочей силы переноска мешков с готовой шихтой массой 25 кг осуществляется мужчинами. Выполнение данного вида работ женщинами категорически запрещается.

4.1.3. Подготовка шихты к варке. Загрузка готовой шихты в печь

4.1.3.1. Готовая шихта со склада сырья доставляется автопогрузчиками на промежуточный склад сырья шихтозаготовительного отделения, где дозируется в заданных пропорциях и смешивается в смесителе типа СБР-125.

4.3.1.2. Готовая шихта подается к загрузочному столу, при помощи которого через загрузочное окно загружается в стекловаренную ванную печь №2. Количество разовой загрузки шихты в печь составляет не более 150 – 200 кг. Количество порций, загружаемых в смену, не превышает четырех. Загрузка происходит при температуре 950-1000°С порциями. Каждая новая порция загружается на частично проваренную и уже находящуюся в печи шихту. Интервал между загрузками – не менее 60 минут.

4.1.4. Варка стекла

Варка стекла в системе K_2O-(Mg,Ca)O-P_2O_5 для дальнейшего использования в качестве удобрений минеральных стекловидных пролонгированного действия производится в ванной регенеративной печи №2 с подковообразным направлением пламени.

Печь может работать в периодическом и непрерывном режимах.

4.1.4.1. Краткая техническая характеристика печи

а) производительность – 1,5 тонны стекла/сутки

б) площадь варочного бассейна – 13 $м^2$

в) удельный съем с 1 $м^2$ печи – 0,115 тонны стекла/сутки

г) емкость варочного бассейна – 5,85 $м^3$

д) топливо – газ природный. Теплотворная способность Q = 8400 ккал/кг

е) часовой расход топлива – 80 $м^3$/час

ж) количество горелок – 2 шт.

4.1.4.2. Огнеупоры для кладки печи.

Стены бассейна, выполнены из бруса «ШС-33-11». Дно бассейна сделано из огнеупора «ШС-33-1». Влёты горелок, подвесные стены, свод, горелки выложены динасовым огнеупором. Выстилка влётов горелок из динаса. Насадки выложены шамотным кирпичом «Ш-9»

4.1.4.3. Технологический процесс варки стекла.

Варка производится при постоянном температурном режиме (980-1030°С). Варка считается завершенной, даже если проба содержит незначительные, в том числе. В процессе работы стекловар постоянно должен следить за работой вентиляционной системы.

Запись показаний приборов в рабочем журнале производится стекловаром каждые полчаса.

Запись количества засыпанной шихты – после каждой засыпки.

4.1.5. Выработка стекла

4.1.5.1. Выработка стекла при непрерывном режиме работы составляет не более 63 кг/час.

4.1.5.2. При периодическом режиме работы выработка производится не чаще одного раза в смену. Максимальная масса выработки в смену – 500 кг.

4.1.5.3. Стекломасса сливается в металлические приемные лотки на воздухе, либо поступает на гранулятор. Охлаждение стекла происходит на воздухе в самопроизвольном режиме.

4.1.6 Контроль качества

Контроль качества продукции осуществляется в два этапа:

1) на Маловишерском стекольном заводе технологом цеха (приборами, инструментами, визуально) на соответствие по ТЗ геометрическим размерам и цвету.

2) Вне территории Маловишерского стекольного завода аккредитованными лабораториями (комплексный химический анализ на соответствие ТУ 2186-029-

00203915-2000). Получаемое стекло (в соответствии с ТЗ к договору №1/01 от 01.11.2000г.) отвечает следующему химическому составу в массовых процентах:

K_2O	16,0 – 18,0
MgO	5,0 - 6,0
CaO	10,5 - 12,5
P_2O_5	52,5 – 55,5
SiO_2	3,0 – 6,0
Fe_2O_3	1,5 – 2,0
B	0,18 – 0,55
Al_2O_3	0,5 – 1,0
F	0,3 – 0,5
MnO	0,15 – 0,20
Cu	0,01 – 0,02
Mo	0,02 – 0,05
S	0,1 – 0,2
Co	0,03
Se	0,001

4.1.7. Упаковка, маркировка выпускаемой продукции

Затаривание выпускаемой продукции производится на участке упаковки с промежуточным складом хранения **выпускаемой** продукции, после чего доставляется на склад выпускаемой продукции электропогрузчиками.

4.1.7.1. Выпускаемая продукция упаковывается в 4-х или 5-ти-слойные бумажные битумированные мешки по ГОСТ 2226-75, массой нетто 30-50 кг или полиэтиленовые пакеты массой нетто 5 кг; в тубы из поливинилхлорида, массой 0,1 и 0,6 кг.

Отклонение по массе не должно превышать +/- 2%. Материал потребительской тары должен соответствовать СанПиН 42-123-4240-86.

4.1.7.2. Температура продукции перед затариванием не более 45 °С.

4.1.7.3. На каждую единицу потребительской тары готовой продукции наклеивается бумажная этикетка, содержащая рекомендации по применению удобрений.

4.1.7.4. Продукция, направляемая в розничную торговлю, должна быть дополнительно упакована в транспортную тару, в качестве которой применяют гофрокоробки по ГОСТ 7376-89, ГОСТ формы 9142-97.

Типоразмер индивидуальный:

для туб на 100 г - 285х205х80 мм (вместимость 35 шт.),

для туб на 600г - 312х234х200 мм (вместимость 24 шт.).

Каждую коробку оклеивают скотчем (липкой лентой).

На этикетке коробок указывают:

1	Отличительное название, фирмы (регисрант)
2	Назначение
3	Ограничение
4	Массовая доля питательных веществ
5	Масса нетто
6	Количество упаковок в коробке
7	Дата изготовления
8	Условия хранения
9	Манипуляционный знак «Боится сырости»
10	Срок годности
11	Номер государственной регистрации
12	Регистрационный номер тарной этикетки
13	ТУ

4.1.7.5. Потребительская тара для готовой продукции емкостью 5 кг, 30-50 кг поставляется без транспортной тары. На каждой единице потребительской тары имеется этикетка с указанием:

1	Отличительное название, фирмы (регистрант)
2	Назначение
3	Ограничение
4	Массовая доля питательных веществ
5	Масса нетто
6	Количество упаковок в коробке
7	Дата изготовления
8	Условия хранения
9	Манипуляционный знак «Боится сырости»
10	Срок годности
11	Номер государственной регистрации
12	Регистрационный номер тарной этикетки
13	ТУ

4.1.8. Отправка выпускаемой продукции

4.1.8.1. Транспортировка выпускаемой продукции производится всеми видами транспорта при условии защиты от атмосферных осадков и механических

повреждений с учетом требований ГОСТ 28471-90 и правил перевозок грузов, действующих на данном виде транспорта.

Не допускается использование транспортных средств, ранее использовавшихся для перевозки пестицидов и других вредных веществ.

4.1.8.2. Перед отправкой готовой продукции ее упаковывают в 4-5-тислойные бумажные битумированные мешки по ГОСТ 2226-75, массой нетто 30-50 кг. Мешки укладываются на поддоны грузчиками не более 20 мешков на 1 поддон,

упаковывают в полиэтилен и с помощью автопогрузчика загружают в крытые ж/д вагоны или автофургоны или другие виды транспорта.

4.1.8.3. Переноска мешков массой 30-50 кг осуществляется мужчинами. Выполнение данного вида работ женщинами категорически запрещается.

4.2. Общие требования безопасности при производстве стекла в системе K_2O-(Mg,Ca)O-P_2O_5 для дальнейшего использования в качестве удобрений минеральных стекловидных пролонгированного действия

Все операции по производству стекла в системе K_2O-(Mg,Ca)O-P_2O_5 для дальнейшего использования в качестве удобрений минеральных стекловидных пролонгированного действия должны производиться в строгом соответствии с инструкциями по технике безопасности и технологическим регламентом.

В процессе производства должны соблюдаться требования действующих санитарно-гигиенических правил и норм, а также гигиенических нормативов.

5. НОРМЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА

5.1. На общих линиях газо- и воздухопроводов установлены манометры, показывающие давление газа и воздуха при поступлении в цех.

Регулировка давлений газа и воздуха, подаваемых в горелку, производится вручную кранами по показаниям манометров.

Переводные клапаны для отвода отходящих газов из печи в трубу приводятся в действие вручную.

5.2. Контроль температуры в печи, регенераторах и в трубовом канале производится с помощью установленных термопар ТПП и ТХА, запись показаний температуры осуществляется постоянно на ленте самопишущих потенциометров типа КСП-4.

Периодически, не реже одного раза в течение 3-х суток, производится контроль температуры в печи с помощью оптического пирометра с целью определения поправки на показания приборов.

Разрежение перед шибером на трубу постоянно фиксируется тягонапоромером типа ТН-П-52.

6. КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА И УПРАВЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ

№ пп	Наименование стадий процесса	Контролируемый параметр	Частота и способы контроля	Нормы и технические показатели	Методы испытаний и средства контроля	Кто контролирует	Нормативные документы
1	Готовая шихта	Периодичность и количество для загрузки в печь	Каждую загрузку	Дозирование, смешение, соблюдение временного режима	Объемно-весовой, хронометрический, визуальный	Мастер-технолог, загрузчики шихты	Соответствие настоящему регламенту
2	Варка стекла	Температурный режим, давление энергоносителей, разре-	Постоянно регистрация получасовая	Соответствие ТЗ к договору № 1/01 от 01.11.2000	Контрольно-измерительные приборы	Стекловар, мастер-технолог	Соответствие настоящему регламенту

		жение перед шибе-ром на трубу					
3	Кон-троль выпуска-емой продук-ции	Гео-метри-чес кие разме-ры, цвет, хими-ческий состав	Соответ-ствие ТУ 2186-029-00203915-2000 и ТЗ к договору №1/01 от 01.11.2000	Соответ-ствие ТУ 2186-029-00203915-2000 и ТЗ к договору №1/01 от 01. 11. 2000	Приспособ-ления, ин-струмент, визуально. Различные методы ком-плексного химического анализа	Мастер-технолог, аккреди-тованные лабора-тории	Соответ-ствие ТУ 2186-029-00203915-2000 и ТЗ к договору № 1/01 от 01.11.2000

6.1. Все операции технологического процесса, предусмотренные технологическим регламентом, должны выполняться и контролироваться персоналом предприятия с использованием необходимого оборудования и приборов.

6.2. Измерительное оборудование должно обладать необходимым диапазоном измерений. Точность приборов должна обеспечивать соответствующие производственные и контрольные операции. Калибровка этого оборудования должна производиться по графику.

7. ВОЗМОЖНЫЕ НЕПОЛАДКИ И ИХ УСТРАНЕНИЕ

№ п/п	Производственная неполадка	Возможная причина возникновения	Планируемые способы устранения
1	Отключение электроэнергии	Предохранители	Замена
2	Неподача газа	Засорение сопел горелок	Прочистка
3	Отключение подачи воды	Падение давления	Восстановление
4	Отключение вентиляции	Отключение электроэнер-гии	Восстановление
5	Поломка узлов смесителя	Срез штифтов	Восстановление
6	Полом узлов гранулятора	Разрыв ремня	Замена

8. СПЕЦИФИКАЦИЯ ОСНОВНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

№ п/п	Наименование	Марка	Количество	Год выпуска Срок эксплуатации
1	Стекловаренная печь № 2	Т – 1246	1	2000г. 7 лет
2	Смеситель	СБР – 125	1	2000г. 5 лет
3	Весы	до 100 кг	1	2000г. 15 лет
4	Гранулятор	до 300 кг	1	2001г. 5 лет

9. ОТХОДЫ ПРОИЗВОДСТВА

К отходам производства стекла в системе K_2O-(Mg,Ca)O-P_2O_5 для дальнейшего использования в качестве удобрений минеральных стекловидных пролонгированного действия относятся:

- Твердые бытовые отходы (мусор)
- Сточные воды

9.1. Годовые данные, характеризующие твердые отходы в целом по предприятию:

№ п/п	Наименование отхода	К-во отходов (тонн в год)	Периодичность	Использование	Примечание
1	Мусор	**6,5**	Постоянно	Вывоз мусора - план	Постоянно

9.2. Годовые данные, характеризующие сточные воды:

№ п/п	Наименование стоков	Куда сброс	К-во стоков (тонн в год)	Периодичность	Примечание
1	Хозяйственно-бытовые стоки	Заводская канализация	**20**	Постоянно	Постоянно

Характеристика сточных вод – условно-чистые.

10. ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

10.1. Годовые данные, характеризующие ПДВ в целом по предприятию

Выбросы в атмосферный воздух:

№ п/п	Наименование выброса	Суммарный объем (тонн в год) по участку	Суммарный объем (тонн в год) по заводу	Периодичность
1	Взвешенные вещества	0,019	0,305	Постоянно
2	Окись углерода	1,47	20,944	Постоянно
3	Фосфорный ангидрид	2,92	--	Постоянно
4	Двуокись азота	2,87	38,37	Постоянно
5	Сернистый ангидрид	0,414	5,928	Постоянно
6	Фтористый водород	0,347	9,124	Постоянно
5	**ИТОГО:**	**8,04**	**74,671**	**Постоянно**

10.2. Годовые данные, характеризующие отходы в целом:

Наименование отходов	Количество отходов (тонн в год)	Куда сброс	Примечание
Производственные отходы	**6,5**	Временное хранение	По договорам вывозятся и утилизируются
Газообразные отходы	**8,04**	В атмосферу	--

11. ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА

11.1. Характеристика опасности производства.

Технологический процесс изготовления удобрения характеризуется производственным шумом, выделением тепла, пыли и других факторов, которые не должны превышать нормативные показатели, приведенные в таблице.

№ п/п	Фактор производственной среды	Единицы измерения	Норматив ПДК с классами опасности
1	Шум	дБ	80
2	Температура	^oC	17-23
3	Скорость движения воздуха	м/с	0,4
4	Относительная влажность	%	не более 75
5	Освещенность	лк	200-300
6	Шихтозаготовительный участок		
	Пыль:	$мг/м^3$	не более 6,0
7	Основной цех с печью		
	Стеклянная пыль	$мг/м^3$	3 III
	Окись углерода	$мг/м^3$	20 IV
	Фосфорный ангидрид	$мг/м^3$	1II
	Двуокись азота	$мг/м^3$	2III
	Сернистый ангидрид	$мг/м^3$	10,0 III
	Фтористый водород	$мг/м^3$	0,05 II
	Тепловое излучение	$вт/м^2$	35

11.2. Оценка основных профессий по показателям тяжести и напряженности производственного процесса осуществляется по Р.2.2.013 – 94.

11.3. Взрывоопасная и пожарная опасность, санитарная характеристика производственных участков.

Наименование производственных зданий, помещений	Категория взрывопожарной и пожарной опасности помещений и зданий (ОНТП 24-86)	Классификация зон внутри и вне помещений для выбора и установки электооборудования (ПУЭ)		Группа производственных процессов по санитарной характеристике (СНИП 2.09.04.87)
		Класс взрыво-опас-ной или пожа-роопас-ной зоны	Категория и группа взрыво-опас-ности	
Склад сырья	Д	В - Iб	5	3
Шихтозаготовительный участок с промежуточным складом для хранения сырья	Д	В - Iб	5	2
Участок упаковки с промежуточным складом хранения выпускаемой продукции	Д	В - Iб	5	3
Склад выпускаемой продукции	Д	В - Iб	5	3
Основной цех с печью	В	В - Iб	5	1

11.4. Защита технологических процессов и оборудования от аварий.

Защита работающих от травмирования.

11.5.1. Все транспортное и грузоподъемное оборудование раз в году подвергается техническому освидетельствованию с участием Гостехнадзора. Данные освидетельствования заносятся в паспорт, и ставится дата освидетельствования на грузоподъемном оборудовании. Материалы должны удовлетворять требованиям соответствующих стандартов и подтверждаться гигиеническими заключениями и сертификатами соответствия заводов-поставщиков.

В складских помещениях предусмотрены безопасные освещенные проходы и проезды.

Тара для складирования материалов должна иметь надпись о максимально допустимой нагрузке и периодически подвергаться проверке.

Шихтозаготовительный участок с промежуточным складом для хранения сырья, основной цех с печью должны быть оборудованы пожарными кранами, пожарными щитами, окрашенными в красный цвет, с набором огнетушителей типа ОХП-5, пожарного инвентаря и ручного инструмента (топор, лопата, ломбагор, пожарное ведро), окрашенного в красный цвет.

11.5.2. Обслуживание рабочих мест производится лицами не моложе 18 лет, специально обученными, имеющими практические навыки к работе и прошедшими специальное обучение и инструктаж по технике безопасности, а также прошедшими профилактический осмотр в соответствии с действующими приказами МЗ РФ и МП РФ.

В работе рабочие обязаны использовать средства защиты:

- спецодежда.
- очки со светофильтрами (для стекловаров).
- респираторы ГИД-1 «Лепесток».

11.5.9. Работа в цехе является пожароопасной. От рабочих требуется безопасная организация рабочего места, правильное размещение и хранение сырья.

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Акт об использовании результатов диссертационной работы

ООО « ВХЗ »
187403 Ленинградская обл., г.Волхов
Волховский проспект, д.17 , офис 57
Телефон: (81363) 2-35-34, 2-69-21
ИНН 4702016087 КПП 470201001
Р/с 40702810055320000452
К/с 30101810500000000653
Северо-Западный Банк ПАО
Сбербанк г. Санкт-Петербург,
БИК 044030653
ОКВЭД 24.51, 24.51.3, 24.52, 51.44.4
ОКПО 38523290
ОГРН 1124702000180

Утверждаю:
Гендиректор ООО « ВХЗ»
Юсипов Д.В.
17.03.2016г.

АКТ
об использовании результатов диссертационной работы
Карапетяна Кирилла Гарегиновича

Настоящим Актом подтверждаем, что результаты диссертационной работы доцента Санкт-Петербургского горного университета, кандидата химических наук, доцента Карапетяна Кирилла Гарегиновича, представляемой на соискание ученой степени доктора технических наук, использованы ООО «ВХЗ» для производства гранулированной шихты для варки фосфорсодержащих стекол (предназначены для получения стеклообразных удобрений пролонгированного действия и биосорбентов) в ванных стекловаренных печах.

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 приготавливалась жидкая шихта (пульпа) на основе термической ортофосфорной кислоты производства ОАО «Воскресенские минеральные удобрения», при этом возникала возможность максимального использования декарбонизированного исходного сырья и введения в состав всех необходимых микродобавок без необходимости их гранулиции.

На втором участке происходила сушка и грануляция в уникальном сушильно-грануляционном аппарате – флеш-реакторе.

На всех стадиях производства предусмотрены полная автоматизация и контроль технологического процесса. Конструктивные решения обеспечивали герметичность агрегатов и исключали попадание паров жидких компонентов и пыли от твердых составляющих в производственное помещение.

На ООО «ВХЗ» в связи с техническими возможностями была задействована только одна технологическая линия, что не позволяло обеспечить постоянный трехдневный запас шихты на Маловишерском стекольном заводе. Для преодоления этих сложностей на ООО «ВХЗ» был организован выпуск дополнительного объема шихты путем сушки пульпы вне флеш-реактора. Такая шихта давала приемлемые результаты, однако ее использование явилось причиной не выхода печи на проектную мощность.

В рассмотренных условиях выпущено и отгружено на Маловишерский стекольный завод порядка 400 т шихты, из которых по основному технологическому циклу (во флеш-реакторе) было произведено порядка 300 т шихты.

Технолог: Горощенко Н.В.

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

Марки удобрения AVA и их показатели

Таблица Ж.1 - Марки удобрения и их физико химические показатели

Марка	Массовая доля общих фосфатов (P_2O_5), %	в том числе усвояемых фосфатов,%, не менее	Массовая доля общего калия (K_20), %	в том числе усвояемого калия, %, не менее	Массовая доля CaO, %, не менее	Массовая доля MgO, %, не менее	Массовая доля SiO2, %, не менее	Массовая доля карбамида марки Б, ((NH2)2CO) в пересчете на сухое вещество, не менее	Гранулометрический состав: массовая доля гранул размером 1,25 мм до 6,0 мм, %, не менее	Гранулометрический состав: массовая доля гранул размером 0,01 мм до 1,25 мм, %, не менее	Гранулометрический состав: массовая доля пористых гранул размером от 1,0 мм до 10,0 мм, %, не менее
АВА	48-55	39	18-25	12	8	4	2	-	99,0	-	-
АВА для деревьев и кустарников	50-55	39	18-20	12	6	4	2	-	99,0	-	-
АВА для много-летних садовых цветов	50-55	39	20-22	12	7	3	1	-	99,0	-	-
АВА Осеннее	53-55	39	23-25	12	8	5	2	-	99,0	-	-
АВА Универсал 2-3 года	49-52	39	23-25	12	8	4	2	-	99,0	-	-
АВА Элит Садо-вод	48-50	39	18-20	12	7	5	1	-	99,0	-	-
АВА Элит Ланд-шафт	54-55	39	14-20	12	6	5	2	-	99,0	-	-
АВА - 1	50-55	39	25	12	8	4	1-1,5	-	-	99,0	-
Агровитамины АВА	52-55	39	24-25	12	8	4	1-2	-	-	99,0	-
АВА газонное	48-50	39	20-22	12	8	3-4	1-2	-	-	99,0	-
АВА для овощей	52-55	39	25	12	8	4	1-2	-	-	99,0	-
АВА для однолет-них садовых и балконных цветов	50-52	39	20-22	12	8	3-4	1-2	-	-	99,0	-
АВА для посева семян	52-55	39	23-24	12	8	4	2	-	-	99,0	-
АВА для цветов	50-52	39	20-22	12	8	2-3	1-2	-	-	99,0	-

Продолжение таблицы Ж.1

Марка	Массовая доля общих фосфатов (P_2O_5), %	в том числе усвояемых фосфатов,%, не менее	Массовая доля общего калия (K_20), %	в том числе усвояемого калия, %, не менее	Массовая доля CaO, %, не менее	Массовая доля MgO, %, не менее	Массовая доля SiO2, %, не менее	Массовая доля карбамида марки Б, ((NH2)2CO) в пере счете на сухое вещество, не менее	Гранулометрический состав: массовая доля гранул размером 1,25 мм до 6,0 мм, %, не менее	Гранулометрический состав: массовая доля гранул размером 0,01 мм до 1,25 мм, %, не менее	Гранулометрический состав: массовая доля пористых гранул размером от 1,0 мм до 10,0 мм, %, не менее
АВА для цветочно-декоративных комнатных растений	50-52	39	20-22	12	8	2-3	1-2	-	-	99,0	-
АВА Универсал 1 год	52-55	39	24-25	12	8	4	2	-	-	99,0	-
Агровитамины АВА для комнатных растений	50-52	39	20-22	12	8	2-3	2	-	-	99,0	-
Агровитамины АВА для овощей	52-55	39	24-25	12	8	4	2	-	-	99,0	-
Агровитамины АВА для цветов	55	39	20-22	12	8	2-3	1-2	-	-	99,0	-
Агровитамины АВА универсальные	52-55	39	25	12	8	3-4	1-2	-	-	99,0	-
АВА Элит Сезон	52-55	39	20-25	12	8	3-4	2	-	-	99,0	-
АВА-2	50-55	39	14-25	12	8	4	2	-	-	-	99,0
АВАмин для цветов	48-50	39	14-20	12	6-8	4	1	-	-	-	99,0
АВАмин для овощей	52-55	39	20-25	12	6-8	4	2	-	-	-	99,0
АВАмин Универсальное	52-55	39	20-25	12	6-8	4	2	-	-	-	99,0
АВА с карбамидом	50-52	39	18-20	12	6-8	3-4	1	46,2	-	99,0	-
АВА весеннее	50-52	39	16-18	12	6-8	3-4	1	46,2	-	99,0	-
АВА Универсал с карбамидом	50-52	39	14-18	12	6-8	3-4	1	46,2	-	99,0	-

ПРИЛОЖЕНИЕ И

Решение заседания Палаты

ПОЛИТИЧЕСКИЙ КОНСУЛЬТАТИВНЫЙ СОВЕТ
ПРИ ПРЕЗИДЕНТЕ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПАЛАТА ПО ЭКОЛОГИИ И ПРИРОДНЫМ РЕСУРСАМ

103132, Москва, Старая площадь,
дом 4, подъезд 1
тел. (095) 209-1672, 209-1939
факс (095) 209-1939

№ К/168 от 30 сентября 1999г.

Решение заседания Палаты
от «30» сентября 1999г.
По проблеме « Рациональное природопользование на территории Российской Федерации в плане развития Федеральной Программы «Плодородие»

Заслушав доклад «Создание и внедрение уникальной российской ноосферной технологии удобрения XX века «АГРОВИТАКВА-AVA», снимающего антропогенную нагрузку с плодородных почв планеты» д.х.н. профессора Карапетяна Г.О. и к.б.н. Ткаченко К.Г., палата отмечает, что рациональное природопользование, бесспорно, является самой актуальной проблемой человечества на пороге XXI века. Для производства пищевых продуктов используется всего 10-15% поверхности Земли. При этом возможности увеличения посевных площадей в мире почти исчерпаны. С учетом непрерывного роста населения нашей планеты для его обеспечения растительной и животной пищей необходимо быстрое и значительное повышение урожайности.

Реализация Правительственной Программы «Плодородие» и принятых на местах региональных программ в 1998 г. осуществлялась неудовлетворительно, что привело к падению объемов производства сельхозпродукции. С 1999 г. применение минеральных удобрений в расчете на 1 га посевов сократилось в 5,8 раза, что не покрывает вынос питательных веществ с урожаем и ведет к снижению плодородия и деградации почв. Использование мощностей предприятий минеральных удобрений сократилось до 38%. Ряд производств останавливается или перепрофилируется, что создает опасность необратимого разрушения созданного промышленного потенциала. Выделение целевых бюджетных субсидий на приобретение минеральных удобрений из года в год сокращается: в 1998 г. сельскому хозяйству фактически было выделено 140 млрд.руб., что составляет 11,3% необходимых средств.

Мировая практика использования минеральных удобрений показывает, что наряду с ростом потребности и возрастающими объемами производства все большее значение приобретает экологическая составляющая. Загрязнение окружающей среды посредством применение удобрений приобрело угрожающие размеры планетарного масштаба, причем на ликвидацию этих последствий затрачиваются огромные государственные средства.

Появление удобрений нового класса «АГРОВИТАКВА-AVA», экологически чистого, с коэффициентом использования 95 % (у традиционных – 50 %), является настоящим переворотом в современном природопользовании. Высокие потребительские качества этого удобрения делают его перспективным по сравнению с традиционными удобрениями.

Вносить можно меньше за счет большей эффективности и один раз в 3 года при одновременном достижении экологической чистоты водоемов и продуктов сельского хозяйства.

Проведенные к настоящему времени исследования БИП РАН, ВИР РАСХН и ВИЗР РАСХН более чем на 40 видах культур уже показали эффективность применения нового удобрения. По оценкам специалистов Государственного Учреждения «Центр

агрохимической службы «Ленинградский», потребность Ленинградской области в такого вида удобрениях – 100 тысяч тонн, всего Северо-запада РФ – 1 миллион тонн, а России в целом – 5 миллионов тонн. Если учесть, что это удобрение – конечный продукт, который невозможно использовать как сырье, повышается и его экспортный потенциал.

Следует учесть, что для запуска производства нового удобрения «АГРОВИТАКВА-AVA», мне требуется новых предприятий, так как возможна модернизация уже действующих заводов по выпуску и переработке стекла («АГРОВИТАКВА-AVA», представляет собой высокотемпературный расплав). Это минимизирует затратную часть и позволяет говорить о рентабельности и технологичности производства удобрения.

Мировая новизна защищена рядом Российских и международных патентов, владельцем которых является ЗАО «Агровит». В настоящее время Региональная программа выпуска нового удобрения на одном из действующих заводов, поддержана Правительством Ленинградской области.

В силу освоенности предложенной технологии производства удобрений «АГРОВИТАКВА-AVA», их высокой экологической и экономической эффективности, наличия необходимой технической документации Палата считает необходимым:

1. Обратиться в комитеты Госдумы РФ по бюджетной политике, промышленности, сельскому хозяйству, природным ресурсам и природопользованию с предложением по включению в государственный бюджет Российской Федерации 2000 г. финансирование производства удобрений «АГРОВИТАКВА-AVA», в объеме не менее 0.5 млн. тонн в год.

2. Обратиться в Правительство РФ по вопросу выделения в рамках программы «Плодородие» целевых бюджетных субсидий на приобретение 0,5 млн.тонн удобрения «АГРОВИТАКВА-AVA», сельхозпроизводителями для проведения полномасштабного географического трехлетнего испытания и освоения.

3. Обратиться в Министерство сельского хозяйства и продовольствия с рекомендациями по формированию государственного заказа на данный вид удобрений и первоочередному финансированию и включению в региональные программы производства этих удобрений.

4. Обратиться в Правительство РФ по вопросу предоставления Федеральных Гарантий под обязательства Администраций субъектов федерации для привлечения инвестиционных кредитов под модернизацию действующих стекольных заводов, а также разработку и производство нового технологического оборудования.

Решения Палаты направить в:
Правительство РФ
Минсельхоз РФ и Госхимкомиссию,
Минэкономики РФ,
Госкомприроды,
Госкомэкологии РФ,
Миннауки РФ,
Госсанэпиднадзор,
Администрации Субъектов Федерации России.

Председатель Палаты А.А. Панфилов

Ответственный Секретарь Палаты В.Ф. Гракович

ПРИЛОЖЕНИЕ К

О минеральном удобрении AVA

МИНИСТЕРСТВО
СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(Минсельхозпрод России)

107139, Москва, Орликов пер., 1/11
Для телеграмм: Москва, 84
Минроссельхозпрод
Телекс : 411258 ЗЕРНО
Факс: (095) 207-83-62, Тел. :207-80-00

4.02.2000 N 17-206/23

На N _____

О минеральном удобрении «Агровитаква-AVA»

Министерствам, управлениям,
(департаментам) сельского хозяйства
и продовольствия субъектов
Российской Федерации

Министерство сельского хозяйства и продовольствия Российской Федерации доводит до сведения, что **ЗАО «Агровит»** под научным руководством академика РАИН Карапетяна Г. О. разработало и освоило опытно-промышленное производство новейшего класса минеральных стекловидных удобрений длительного действия (3 – 5 лет) **«АГРОВИТАКВА-AVA»**.

Эти удобрения представляют собой высокотемпературный закаленный расплав фосфатного стекла, включающий в себя основные элементы питания (фосфор, калий, кальций, магний, бор и микроэлементы) в наиболее доступной для растений форме.

Удобрение имеет богатейший минеральный состав, причем соединения в нем находятся в форме метафосфатов, в отличие от обычных фосфорных удобрений, где присутствуют ортофосфорные соединения. Благодаря этому «АГРОВИТАКВА-AVA» обладает уникальными для удобрений свойствами:

- **Растворение удобрения в почве происходит при температуре выше +8градусов, что соответствует началу активного роста растений и периоду активного потребления элементов питания из почвы**

«АГРОВИТАКВА-AVA» начинает действовать быстро, при этом не теряет эффективности в почве в течение 2,5-3 лет

- **Все элементы в удобрении находятся в сплаве, растворяются одновременно и постепенно, отсутствует их избранное выщелачивание, и растения в течение длительного срока обеспечиваются полным питанием**
- **Удобрение растворяется в почве под воздействием кислот, воды, ферментов и усваивается растениями практически полностью, не вызывая засорения почвы и стабилизируя ее кислотность**

Удобрение прошло экспериментальные промышленные испытания на землях Черноземья (Тамбовская область), Северо-Кавказского региона (Краснодарский, Ставропольский края) и Северо-запада (Ленинградская область), где оно было на 30-40% эффективное традиционных удобрений. Отдача на каждый вложенный рубль составляет от 7 до 12 рублей.

Норма внесения удобрения – от 100 до 150 кг/га.

Стоимость договорная, от 60 рублей за 1 кг.

Министерство рекомендует региональным органам управления сельским хозяйством использовать удобрение **«АГРОВИТАКВА-AVA»** к широкомасштабным промышленным испытаниям.

За справками и с заявками на приобретение удобрения обращаться по адресу: 197376, г. Санкт-Петербург, набережная реки Карповки, д. 5,
ЗАО «Агровит».
Телефоны: (812) 234-80-81, (812) 234-80-71, (812)234-56-00,
факс: (812) 327-52-61.

Приложение:

1. Рекомендации по использованию удобрения (на 1 листе);
2. Отзывы по результатам исследований (на 5 листах).

Заместитель министра В. И. Алгинин

ПРИЛОЖЕНИЕ Л

Анализ результатов агрохимического исследования

Зерновые культуры

В ходе испытаний, проведенных ВИР, был выполнен анализ содержания фотосинтетических пигментов (хлорофилл *a* и *b*) в листьях в фазе выхода в трубку, который показал, что стеклообразное удобрение, в отличие от стандартной дозы NPK, приводило к существенному увеличению содержания хлорофилла. Такой реакции могло способствовать увеличение содержания доступного растениям магния, необходимого для синтеза хлорофилла, и других макро- и микроэлементов в питательном субстрате опытных растений за счет внесенного удобрения. Превышение этого показателя (содержание суммы хлорофиллов) в опыте над контролем без удобрений составляло 15 – 42 %, а в опыте над контролем с внесенным NPK – 14 – 40 %. Как известно, увеличение содержания пигментов усиливает и/или интенсифицирует фотосинтез, что в итоге способствует увеличению общей продуктивности растений.

Изучение структуры урожая показало, что стеклообразное удобрение способствовало увеличению массы зерна в колосе сортов, выращиваемых в Ленинградской области. При внесении стеклообразного удобрения максимальное превышение над контролем (без удобрения) составляло от 22 до 50 % в зависимости от сорта (наилучшие показатели были у яровой пшеницы сорта Ленинградка, для которой превышение составило 50 %). Для сравнения укажем, что со стандартным набором внесенного NPK превышение в опыте составляло лишь 4 – 25 %. Было также установлено, что в большинстве случаев при использовании стеклообразного удобрения в дозировке 10 г/пог. м оно оказывало наиболее выраженный положительный эффект. Увеличение массы колоса происходило за счет повышения его озерненности, обусловленного более благоприятными условиями питания в период закладки цветочных бугорков, и массы зерновки, причиной чего было усиление оттока ассимилянтов в колос из-за повышения эффективности фотосин-

теза в условиях оптимизированного питания и наличия в достаточном количестве всех важнейших макро- и микроэлементов питания.

Выращивание в водной культуре разных сортов пшеницы, овса и ячменя показало, что все опытные растения формируют более развитую корневую систему, накапливают большую массу. Это подтверждает, что разработанное нами удобрение стимулирует активность ферментных гормональных систем на усвоение свободного азота воздуха.

Полевые опыты с озимой пшеницей были проведены совместно с ВИУА им. Д.Н. Прянишникова (в настоящее время ФГБНУ «ВНИИ агрохимии» им. Д.Н. Прянишникова) в опытном хозяйстве НИИСХ Юго-востока (Саратовская область). Опыты проводились на южном малогумусном, тяжелосуглинистом черноземе. Предшественник озимой пшеницы – черный пар.

В условиях засушливого Поволжья стеклообразное удобрение, вследствие невысокой растворимости, дозировано влияет на запасы подвижного фосфора в почве и эффективно используется озимой пшеницей при хорошем развитии вторичных корней.

При благоприятных погодных условиях в первую половину вегетации и в засушливых условиях в период налива зерен стеклообразное удобрение повышает накопление сухой массы, продуктивную кустистость, увеличивает число колосков в колосе, его озерненность, массу 1000 зерен и урожай озимой пшеницы на 2,7 ц/га или на 14,4 % по сравнению с азотным фоном.

Ячмень в условиях Вятского района давал прибавку урожая в 10 % к контролю. Опытные растения раньше зацветали и созревали. Это так же подтверждает активизацию развития растений и ускорение их созревания в результате использования стеклообразного фосфорсодержащего удобрения.

Влияние разработанного нами удобрения на кукурузу изучалось в г. Горки Могилевской области на полях опытного хозяйства Белорусской сельскохозяйственной академии. Удобрение вносили в дерново-подзолистую почву со средним со-

держанием основных элементов питания. Испытания проводили на двух перспективных, созданных совместно селекционерами Беларуси и Молдовы, гибридах кукурузы: сверхраннем – Бемо 172 и раннеспелом - Бемо 210. Удобрение в форме гранул вносили локально в рядки вместе с семенами. Доза внесения составляла 1,2 и 2,4 г/пог. м.

Заметная разница в росте и развитии растений была отмечена уже в фазе 6 – 7 листа и начала выметывания метелки. Высота растений на контроле (удобренный фон с внесением 50 т навоза на га и NPK) составляла 42 – 80 см, а при внесении нашего удобрения на удобренный фон – 58 –91 см (при дозе внесения 1,2 г/пог. м) и от 20 до 58 – 100 см (при дозе внесения 2,4 г/пог. м). Здесь первая цифра – высота растений от корневой шейки до точки роста, вторая – высота растений от шейки до конца листьев. Визуально была также отмечена разница в развитии корневой системы кукурузы (корневая мочка на вариантах со стеклообразным удобрением была на 5 – 10 см длиннее, чем на контроле).

При рядковом добавлении разработанного нами удобрения к органоминеральным удобрениям в дозе 1,2 г/пог. м совместно с семенами произошло существенное увеличение выхода зеленой массы гибридов кукурузы. Так, у Бемо 172 урожай зеленой массы вырос на 87 ц/га, а у Бемо 210 – на 108 ц/га. Дальнейшее увеличение дозы стеклообразного удобрения не увеличило выход зеленой массы обоих гибридов.

Овощные культуры

По результатам исследования ВИЗР внесение фосфорсодержащего стеклообразного удобрения оказывает выраженное фиторегуляторное действие на все основные сельскохозяйственные культуры защищенного и открытого грунта (огурец, перец, томат, баклажан), существенно ускоряя их рост и развитие в рассадный период и в начале плодоношения (рисунки К 1, К 2), которое наступает на 7 – 10 дней раньше, чем в контроле. Эти результаты подтверждаются использованием нашего удобрения в хозяйстве при ММЗ г. Рыбница при выращивании томатов. Применение удобрения позволило этому хозяйству начать реализацию тома-

тов на 20 дней раньше всех остальных хозяйств, длина плетей достигала 16 м, а лежкость спелых томатов составляла 30 дней.

Рисунок Л 1 – Сравнение результатов использования удобрения AVA и традиционного удобрения (контроль) при выращивании сладкого перца (Краснодарский край)

Рисунок Л 2 – Сравнение результатов использования удобрения AVA и традиционного удобрения (контроль) при выращивании баклажан (Краснодарский край)

Для всех овощных культур использование стеклообразного удобрения стимулирует рост и развитие вегетативной биомассы и корневой системы, активизирует формирование репродуктивных органов. Удобрение повышает болезнеустойчивость растений, стимулирует развитие в почве полезных микроорганизмов.

В случае томатов использование фосфорсодержащего стеклообразного удобрения в открытом грунте (Краснодарский край) повышает продуктивность и урожайность растений в 1,8 – 2,4 раза, а в закрытом грунте – в 1,4 раза (АО «Нива», Московская область), на 30 % в начале плодоношения и на 14 – 15 % в целом (ППО АОЗТ «Лето»).

Заметную прибавку урожайности дало внесение стеклообразных удобрений в дозе всего лишь 1 и 3 г на растение. Число цветочных кистей у опытных растений было сформировано в 1,5 – 2 раза больше чем в контроле. На каждой кисти завязывалось и созревало на 8 – 10 % больше плодов, причем их масса была на 20 – 50 (до 70) % выше по сравнению с контрольными (рисунок Л 3). Суммарное превышение урожая опыта над контролем было от 50 до 70 %. При внесении в дозах до 5 г на растение повышение урожайности составило порядка 35 %.

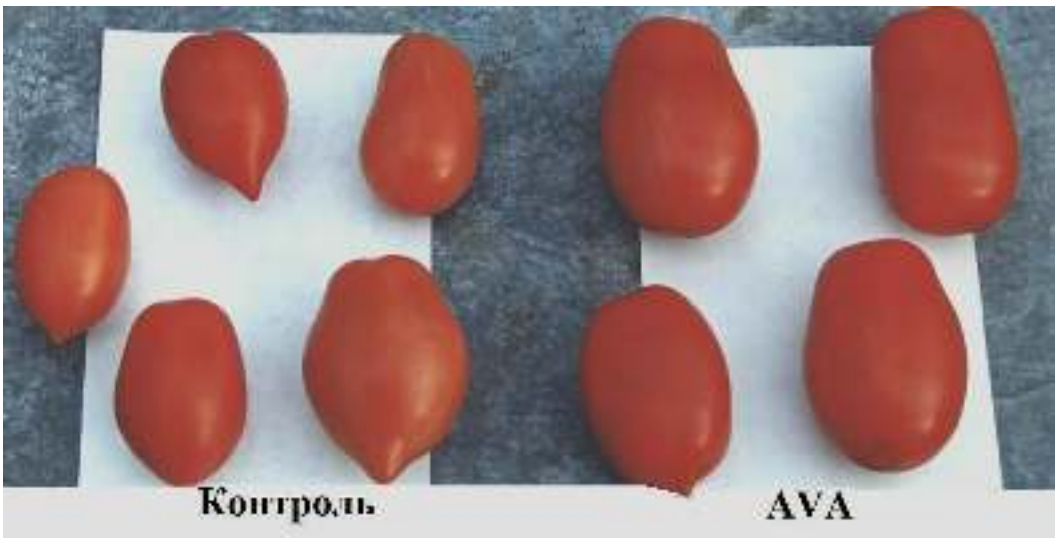


Рисунок Л 3 – Сравнение результатов использования удобрения AVA и традиционного удобрения (контроль) при выращивании томатов

На фоне рассматриваемого удобрения пораженность растений томата фитофторозом снижается в 2 раза, макроспориозом, серой и белой гнилью – в 2 – 3 раза.

Использование стеклообразного фосфорсодержащего удобрения при выращивании огурцов в открытом грунте (Краснодарский край) повысило продуктивность и урожайность растений в 1,5 – 2,0 раза, а в закрытом грунте (ППО АОЗТ «Лето») – на 30 % в начале плодоношения и на 10 – 15 % в целом.

Уже на первых этапах развития у опытных растений отмечалось более заметное ускорение роста, опытные растения меньше поражались различными бактериальными и другими болезнями. Цветение опытных растений началось на 10 дней раньше контрольных. Созревание плодов опытных растений происходило быстрее на 2 – 4 дня, что экономически очень значимо в овощеводческих хозяйствах.

Использование стеклообразного удобрения при выращивании перца в закрытом грунте повышает продуктивность и урожайность по сравнению с контролем в 1,8 раза (АО «Нива», Московская область), на 17 – 25 % в начале плодоношения и на 9 – 13% в целом (ППО АОЗТ «Лето»). Количества формирующихся бутонов, цветков, завязей и плодов после внесения удобрения AVA увеличиваются в 2,8–3,0 раза по сравнению с контролем. Цветение и плодоношение начинаются на 8–10 дней раньше, а масса сформировавшихся плодов превышает контроль в 2 – 2,2 раза (рисунок Л 4).

Использование стеклообразного удобрения при выращивании баклажан в открытом грунте (Краснодарский край) повышает продуктивность и урожайность растений в 1,7 – 3,0 раза, а в закрытом грунте – в 1,6 раза (АО «Нива», Московская область), в 2 раза в начале плодоношения и на 10 – 12 % в целом (ППО АОЗТ «Лето»). Все опытные растения формировали большее число цветков (в 3 – 5 раз), больше образовывалось боковых побегов, так же несущих цветки (в 1,5 – 2 раза), дополнительно отмечено, что масса формирующихся плодов была больше контрольной в 2,0 – 2,5 раза. Отмечено повышение устойчивости растений к бактериальным болезням.

Рисунок Л 4 – Сравнение результатов использования удобрения AVA и традиционного удобрения (контроль) при выращивании сладкого перца

При опытах на картофеле внесение удобрения осуществлялось на картофельные поля во время посадки, после посадки, а также после появления всходов. Осенью при уборке урожая была его прибавка либо на уровне стандартного набора обычно вносимых доз и норм удобрений, либо выше такового на 15 – 40 %. Во всех случаях было отмечено значительное увеличение массы клубней картофеля нового урожая на 30 – 200 % по сравнению с контролем.

Лук на перо при использовании стеклообразного удобрения формировал значительно большую массу листьев (в 1,5 – 4,0 раза больше, в зависимости от доз внесения, чем в контроле). Оптимальная доза – 20 г/м^2.

У лука на репку видимых различий между опытом и контролем в первый год по урожайности нет. Но опытные растения созрели на неделю раньше, что очень важно для условий Северо-запада. Данный вид растений реагирует большей продуктивностью на второй или последующие годы, на полях, где было применено стеклообразное удобрение.

Во всех вариантах опытов на разных видах капусты – белокочанной, краснокочанной, цветной и брокколи были получены положительные реакции растений на

внесение стеклообразного удобрения. У растений отмечено более раннее формирование кочана, сам кочан более плотный и тяжелый, опытные растения были более устойчивы к корневым гнилям (капустной киле и черной ножке). Прибавка урожая, в разных вариантах опыта, была от 30 до 50 %. Оптимальная доза для капусты от 10 до 25 г/м^2.

Кабачки и патиссоны, как и все тыквенные, очень благоприятно отозвались на внесение стеклообразного фосфорсодержащего удобрения в корнеобитаемый слой в дозах от 5 до 15 г на растение (на м^2). Отмечалось увеличение числа формирующихся плодов на 50 – 70 % по сравнению с контролем. Созревание (достижение товарного качества) наступало на 5 – 7 дней раньше, чем у контрольных растений. Все опытные растения были более устойчивы к мучнистой росе.

Корнеплоды

Внесение разработанного нами удобрения при посеве семян свеклы в грунт в разных дозах показало, что семена опытных растений прорастали раньше и быстрее, чем контрольные. Растения развивались в течение сезона более активно, формируя более длинную корневую систему и большие по размерам и числу листья. Осенью при уборке урожая на разных сортах свеклы показано, что на удобренном фоне корнеплоды по массе превышали контрольные в 2,5 – 4 раза. Таким образом, в среднем по разным вариантам опытов прибавка урожая составила не менее 200 %. Данные по динамике прорастания, роста и развития моркови сходны с таковыми для свеклы. Разработанное нами удобрение способствует повышению содержания каротинов в корнях моркови и содержания и выхода (по испытаниям в Венгрии) сахара в сахарной свекле при норме расхода 100 кг/га на 7,59 % и на 67,75 % соответственно по отношению к свекле, выращенной на традиционных поликристаллических NPK удобрениях.

Очень отзывчивым к внесению стеклообразного удобрения оказался дайкон (китайская редька). Оптимальная доза удобрения 10 – 15 г/м^2. Растения развивались более активно, образование корнеплода шло быстрее в опыте, чем в контроле. Все

опытные растения превышали контрольные по массе и размерам не менее чем на 25 – 30 % и вплоть до 90 %.

Растения короткого периода развития, как редис, оказались отзывчивы на внесение стеклообразного удобрения. Отмечено повышение всхожести семян, активность роста была выше в опыте, что привело к более раннему достижению товарной спелости.

Ягодные культуры

На крыжовнике отмечено ускорение созревания плодов на 10 – 14 дней и увеличение массы самих плодов.

На испытанных разных видах и сортах смородины показано, что внесение стеклообразного удобрения приводило к ускорению созревания – важному показателю, особенно в условиях Северо-запада России.

Положительно на внесение разработанного нами удобрения отозвалась садовая земляника. Наблюдалось более активное и раннее цветение, созревание урожая, формирование плодов с большей массой (превышение над контролем не менее чем на 20 – 25 %). Накопление сахаров в плодах было выше в опыте на 20 – 30 %, чем в контроле. Отмечено образование большого числа «усов», что свидетельствует об активной стимуляции стеклообразным удобрением способности к размножению.

Ускорение цветения и, соответственно, созревания урожая было также отмечено и на таких лесных культурах как черника и брусника. Из этого следует, что применение удобрения для повышения продуктивности лесных ценозов имеет большие перспективы.

Пряные культуры

Выращивание таких однолетних культур как укроп и кориандр на удобренном фоне привело к формированию более мощного соцветия (с большим числом цветков), которое в конечном итоге дает и большее число плодов (от 10 до 35 %). Масса формирующихся плодов у опытных растений на 20 – 30 % выше таковой у контрольных. Увеличение размеров плодов и их количества, а следовательно, и всех

структур, в том числе и эфирномасличных каналов, приводят к тому, что из выращенного с использованием стеклообразного удобрения сырья получается больший выход эфирного масла.

Лекарственные растения

Стевия представляет интерес как источник сладких гликозидов. Внесение стеклообразного удобрения оказывает самое благоприятное влияние на ее рост и развитие. Отмечено увеличение размеров листьев в 2 раза, сырьевой массы – в 3 – 5 раз в зависимости от вносимой дозы. Исследованное удобрение стимулирует развитие боковых побегов, а в ряде вариантов и более раннее цветение.

Внесение стеклообразного удобрения при высадке рассады базилика, эхинацеи и тимьяна в середине лета привело к тому, что уже к концу вегетационного сезона все опытные растения сформировали большую надземную массу (до 50 % над контролем). Цветение началось раньше почти на месяц (!), что способствовало более успешному созреванию семян. Сбор сырья за два укоса составил превышение над контролем не менее чем на 50 – 75 % (по базилику).

Топинамбур очень хорошо отозвался на внесение стеклообразного фосфорсодержащего удобрения. Он давал превышение массы клубней над контролем в 1,5 – 3,5 раза. Анализы содержания инулина показали, что применение удобрения повышает его содержание от 40 до 60 % над контролем. Как на топинамбуре, так и на основной массе исследованных видов прослеживается тенденция к увеличению сухой массы листьев и к увеличению накопленного хлорофилла. Это в значительной степени и объясняет повышение накопления углеводов, суммарной урожайности и качества получаемых продуктов.

Технические культуры

При выращивании льна использование стеклообразного удобрения в дозе до 30 г/м^2 дало увеличение таких товарных показателей растений как длина стебля (на 20 %), количество плодов (на 75 %) и масса семян (на 25 %). Использование удобрения позволяет получать более длинноволокнистое сырье, что дает льняную ткань

и другие льняные изделия более высокого качества, а увеличение массы семян позволяет получить большее количество ценного сырья – льняного масла.

Подсолнечник

При испытаниях, проводившихся в Ставропольском крае под контролем ВИР и ВИЗР, вносилось 70 кг стеклообразного фосфорсодержащего удобрения на гектар. Урожайность семян подсолнечника на опытном поле по сравнению с контролем (обычный набор NPK) повысилась на 33 %. Помимо этого наблюдалось улучшение качества семян, их маслянистости. Нормы внесения зависят от состава и состояния почв и в среднем составляют 100 кг/га.

Бобовые

Результаты двухгодичного исследования Санкт-Петербургского аграрного университета на козлятнике восточном показали, что применение стеклообразного удобрения по сравнению со смесью простых макро- и микроудобрений является более экологически безопасным. В экстремальных погодных условиях при замене части расчетной дозы питательных веществ стеклообразным фосфорсодержащим удобрением снижение продуктивности растений козлятника восточного второго года жизни было в 2 раза меньшим, по сравнению с применением смеси обычных минеральных макро- и микроудобрений.

Небольшие (стартовые по фосфору) дозы стеклообразного удобрения (40 кг/га) в качестве микроудобрения увеличили продуктивность растений козлятника восточного второго года жизни по сравнению с естественным плодородием почвы на 30 – 35%.

Для козлятника восточного, как многолетней бобовой культуры, лучше использовать только фосфорсодержащее стеклообразное удобрение в виде крупных гранул. Это повышает продуктивность растений на 20 – 50 % по сравнению с применением удобрения в виде порошка или мелких гранул.

Испытания ВИР, проведенные на зерновой фасоли, показали увеличение сроков ее вегетации при использовании разработанного нами удобрения, что важно для

полной реализации потенциала продуктивности сорта. В отличие от стандартного NPK удобрения наблюдается стимуляция мощного развития клубеньковых бактерий на корнях фасоли. Это, с одной стороны, снабжает растения азотным питанием, а, с другой стороны, – обогащает азотом почву. Стеклообразное удобрение способствует проявлению биотической устойчивости фасоли (растения гораздо меньше повреждаются бактериозом). Использование исследуемого удобрения повышало общую биомассу растений, а также урожай зерна. Прибавки при использовании порошкообразной фракции составили до 83 %, а при использовании гранул – до 135 %. По всем показателям фасоль была наиболее отзывчива на гранулы удобрения при их внесении в количестве 10 г/м^2.

Косточковые растения

Испытания проводились БИН РАН, ВИЗР и Северо-Кавказским НИИ садоводства и виноградарства. В саду под косточковые культуры – войлочную вишню, сливу домашнюю разных сортов и сеянцы абрикоса вносили стеклообразное удобрение из расчета 100 г на дерево. У войлочной вишни получен высокий урожай и хорошие приросты ветвей, у домашней сливы на молодых деревьях наблюдался очень мощный прирост ветвей (более 30 – 40 см). Из сеянцев абрикосов пятилетнего возраста в Санкт-Петербурге зацвели лишь те, под которые было внесено стеклообразное фосфорсодержащее удобрение.

Проведенные исследования продемонстрировали существенное снижение (в несколько раз) количества вредителей (садовых листоверток, розанной цикадки, моли-пестрянки и клещей). Следовательно, рассматриваемое удобрение может повышать устойчивость растений к фитофагам.

Плодовые растения

Результаты, полученные фермерскими хозяйствами, показали, что использование стеклообразного фосфорсодержащего удобрения для саженцев яблони и груши приводит к эффекту ускорения плодоношения, увеличился выход однолетних саженцев с заданной высотой (80 см и выше) на 25 %. Имели место увеличение пло-

щади листовой поверхности, более интенсивная зеленая окраска листьев и увеличение массы мочковатых корней.

Дополнительным эффектом применения рассматриваемого удобрения было уменьшение заболеваемости растений и улучшение экологической обстановки на экспериментальных участках. При этом значительно увеличилось количество дождевых червей, обеспечивающих рыхление почвы естественным путем, повысилось плодородие почвы.

Показательной является работа крестьянско-фермерского хозяйства Воронино Ю.М Чугуева (Смоленская область), являющегося известным специалистом по выращиванию алычи, абрикоса и винограда в Нечерноземье. Им разработана система выращивания сеянцев скороплодных сортов с применением стеклообразного фосфорсодержащего удобрения. В данном хозяйстве, исходя из полученных результатов, уже на протяжении многих лет все культуры выращиваются с использованием этого удобрения.

Физиологическое последействие стеклообразных фосфорсодержащих удобрений на растения

Исследования структуры листьев растений показали, что внесение удобрений под растения приводит к тому, что мезофилл листа (структура, отвечающая за фотосинтез) и особенно столбчатая паренхима, становится многослойной, причем увеличивается ее процентное соотношение с губчатой. Это, в свою очередь, приводит к тому, что для всех культур отмечается увеличение накопления суммы хлорофиллов (*a* и *b*), что приводит к увеличению производства в листе продуктов фотосинтеза, что подтверждается накоплением суммы сахаров или инулина, например в топинамбуре, а также увеличением сухой массы листьев практически у всех изученных видов растений.

ПРИЛОЖЕНИЕ М

Акт об использовании результатов диссертационной работы

Утверждаю:
Ген. директор ООО «Гранглас»
Градчанинова Л.С.
М.П.
11.09.2015

АКТ
об использовании результатов диссертационной работы
Каралеткина Кирилла Гарегиновича
«Технология удобрений и биосорбентов
на основе фосфатных стекол»

Настоящим Актом подтверждаем, что результаты диссертационной работы доцента Санкт-Петербургского горного университета и докторанта Санкт-Петербургского технологического института (технического университета), кандидата химических наук, доцента Каралеткина Кирилла Гарегиновича «Технология удобрений и биосорбентов на основе фосфатных стекол», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук, использованы ООО «Гранглас» для производства вспененных фосфорсодержащих стекол для их использования в качестве биосорбентов и удобрения-мелиоранта AVAmin.

В качестве исходного использовалось стекло в базисной системе K_2O – (Mg,Ca)O – P_2O_5, синтезированное в ванной стекловаренной печи из шихты, составленной по традиционной в стеклоделии технологии (ноу-хау авторов).

Производство включало следующие стадии:

1. Предварительное дробление аммофоса до фракции 1мм. Помол стекла на мельнице тонкого помола до фракции 15 – 20 мкм. Совместный помол и смешивание стекла и аммофоса до фракции 3 – 5 мкм.

2. Грануляирование. Этот процесс включал ряд этапов:

- предварительное смешивание молотого стекла и аммофоса с ПАВ и водой в смесителе до получения гранул заданной фракции;

- выдержка гранул не менее 5суток с их последующей сушкой во вращающейся сушилке при температуре 200 °С.

3. Вспенивание во вращающейся печи длиной 7м, угол наклона 2°.

Вспенивание вели при температуре 640 – 700 °С, скорость прохождения 15 кг в час. Готовая гранула имела форму шара диаметром 2 – 8 мм и кажущуюся плотность 450 кг/м³.

В рассмотренных условиях получено порядка 3 т вспененных образцов.

Главный технолог Смольков А.В.