

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА «КОЛЛОИДНАЯ СЕРА»

Абдулова Э.Н., Бекжигитова К.А., Джаппарова М.Т.,
Имангалиев Т.А., Бейсбекова Р.Д.

*Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова,
Шымкент, e-mail: djapparovamt@mail.ru*

Предлагается технология получения сельскохозяйственного препарата «Коллоидная сера». Предлагаемая технология безотходная, экологически чистая. Сырьем для получения является отход нефтегазодобычи и нефтепереработки – комовая сера. В результате переработки комовой серы получают два полезных продукта: коллоидная сера и серная кислота. В результате лабораторных исследований установлены оптимальные условия ведения процесса, физико-химические свойства препарата, зависимости влияния на процесс времени ведения, концентрации модификатора. На основании результатов полупромышленных исследований предлагается безотходная технология получения препарата «Коллоидная сера». Препарат «Коллоидная сера» может быть применен для защиты всех видов сельскохозяйственных культур (технических, бахчевых, плодово-ягодных, кроме крыжовника), лекарственных и кормовых с 2–3 разовым количеством обработки перед цветением и во время вегетации. Предложена новая технологическая схема получения препарата «Коллоидная сера», не имеющая аналогов в международной практике.

Ключевые слова: сера, технология, защита растений, сельхозвредители, серная кислота

TECHNOLOGY OF RECEIVING THE AGRICULTURAL PREPARATION «COLLOIDAL SULFUR»

Abdulova E.N., Bekzhigitova K.A., Dzhapparova M.T.,
Imangaliev T.A., Beysbekova R.D.

The Southern Kazakhstan State University of M. Auezov, Shymkent, e-mail: djapparovamt@mail.ru

The technology of receiving the agricultural preparation «Colloidal Sulfur» is offered. The offered technology waste-free, environmentally friendly. Raw materials for receiving is withdrawal of oil and gas production and oil processing – lump sulfur. As a result of processing of lump sulfur two useful products turn out: «Colloidal sulfur» and sulfuric acid. As a result of laboratory researches optimum conditions of conducting process, physical and chemical properties of a preparation, dependence of influence on process of time of maintaining, concentration of the modifier are established. On the basis of results of semi-industrial researches the waste-free technology of receiving the preparation «Colloidal Sulfur» is offered. The preparation «Colloidal Sulfur» can be applied to protection of all types of crops (technical, melon, the plodoyagodnykh, except a gooseberry), medicinal and fodder with 2–3 single number of processing before blossoming and during vegetation. The new technological scheme of receiving the preparation «Colloidal Sulfur» which doesn't have analogs in the international practice is offered.

Keywords: sulfur, technology, protection plant, agricultural wreckers, sulfuric acid

Известно, что использование приемов агротехники способно изменять условия жизнеспособности растений, потому как является следствием против негативного влияния этих факторов. Система подкормки и защиты растений органическими и неорганическими стимуляторами очень эффективна, что доказывается их распространенным применением, но не решает проблему полностью. Поэтому необходимо использовать интегрируемую систему защиты, которая включает комплекс агротехнических и химических средств.

Доказано, что для защиты от стресса и сельхозвредителей растениям помогают такие препараты, как фунгициды, гербициды, инсектициды, биопрепараты и другие.

К фунгицидным препаратам относится и коллоидная сера (КС). В литературе

предлагаются различные способы получения препарата КС. По данным авторов [1] предлагается следующий способ: для придания сере гидрофильных свойств к ней добавляют твердый тонкоизмельченный сульфитный щелок и перемешивают с помощью интенсивно действующего смесителя, затем отмывку осуществляют на автоматической центрифуге, при этом получают «КС» влажностью 7–10%.

Авторы [2] предлагают получать КС путем пропускания водной суспензии молотой серы со смачивающими добавками через слой намагниченных сферических элементов из феррита бария диаметром 1,5–4,0 мм, находящихся под воздействием переменного поля напряженностью 350–800 А/см, с последующей сушкой в распылительной сушилке до получения готового продукта. По данным авторов стабильность суспензии

при этом достигает 77–82%. Но все эти способы не учитывают процессы газообразования при производстве КС и готовый продукт всегда получается в виде суспензии, а не раствора серы, что вызывает некоторые проблемы при его использовании в сельском хозяйстве.

В Республике Казахстан при добыче и переработке нефти образуются отходы комовой серы, которая идет в отвал.

Целью данной работы является получение водорастворимой коллоидной серы с седиментационной устойчивостью до 95–98%, хорошей растворимостью в воде, высокой биологической активностью, а также использованием отходящего газа SO_2 для получения серной кислоты.

Материалы и методы эксперимента

Общая характеристика препарата «Коллоидная сера». «КС» представляет собой водорастворимый порошок серовато-желтого цвета, содержащий от 80 до 90% дисперсной элементарной серы, небольшое количество (2–4%) поверхностно-активных веществ (ПАВ) и остальное – наполнитель. «КС» применяется для борьбы с грибковыми болезнями растений и вредными растительными клещами.

«КС» относится к группе фунгицидов. Препарат «КС» применяется против клещей на всех видах сельхозкультур (кроме крыжовника), цветах, декоративных и лекарственных растениях. Этот препарат растворяется в воде, является стойким к действиям других химических препаратов (гербицидам, инсектицидам и т.п.), малотоксичен, класс – 4.

Работа проводилась на установке, которая показана на рис. 1. Она состоит из реактора, контактного термометра, мешалки, реле температуры, штуцеров для подачи раствора поверхностно-активных веществ (ПАВ), редуктора передач, крышки, прокладки, электротэна и крана для слива продукции.

После подачи предварительно обмолотой серы реактор нагревался до определенной температуры в интервале 100–140°C. По достижении необходимой температуры в расплав серы добавляли определенное количество модификатора серии ТЭ. Затем перемешивали в течение 1–4 часов. После окончания процесса модификации расплав охлаждался до температуры 70–75°C, тогда вводили 0,5–4% водный раствор ПАВ «Ко ПАН» и перемешивали в течение 10–15 минут. Затем раствор коллоидной серы сливали в сборник для дальнейшего определения физико-химических и биологических свойств. Исходная сера определялась на содержание примесей в растворе на электронном микроскопе марки ISM-6490LV (Япония) [3, 4] и подверглась термографическому анализу на приборе ДРОН-3 (Россия) [5].

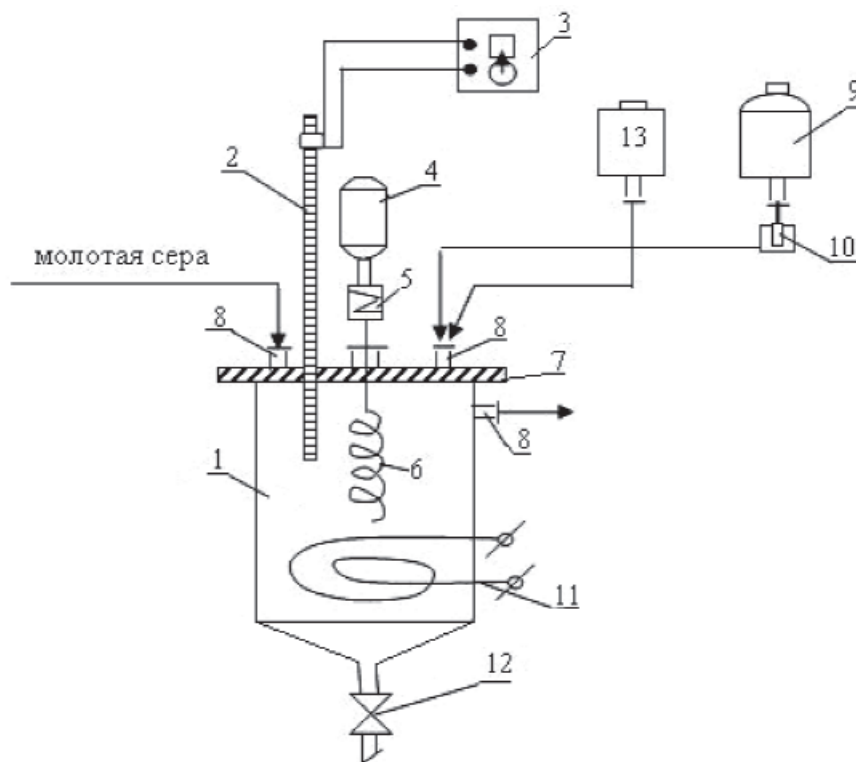


Рис. 1. Реактор для получения препарата «КС»:
 1 – реактор; 2 – контактный термометр; 3 – реле температуры; 4 – электродвигатель;
 5 – редуктор передач; 6 – винтовая мешалка; 7 – крышка с прокладкой (паронит);
 8 – штуцера для подачи раствора ПАВ, серы и отвода образующихся газов;
 9 – емкость для ПАВ; 10 – расходомер; 11 – электротэны;
 12 – кран для слива готовой продукции

Результаты исследования и их обсуждение

Как видно из рис. 2, с увеличением времени содержание коллоидной серы в растворе проходит через максимум (максимум при $\tau = 3$ часа). Это, по-видимому, связано с полной модификацией серы из α -формы в β -форму. Спад кривой можно объяснить образованием деструктивных соединений, которые приводят к комкованию и образованию агломератов серы.

Как видно из рис. 3, зависимость содержания коллоидной серы от концентрации модификатора серии ТЭ также проходят через максимумы (максимум 95 и 92 %).

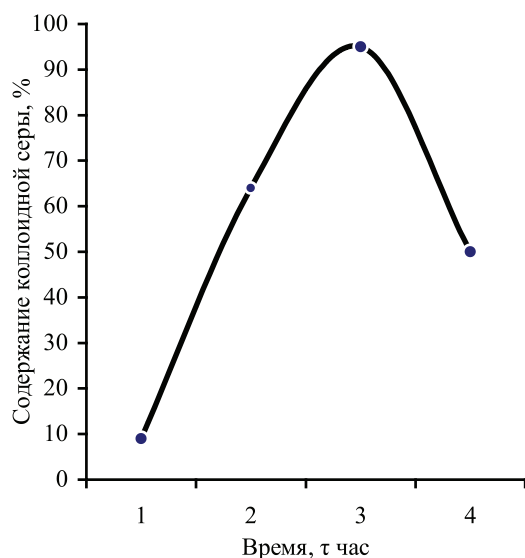


Рис. 2. Зависимость содержания коллоидной серы в растворе от времени процесса

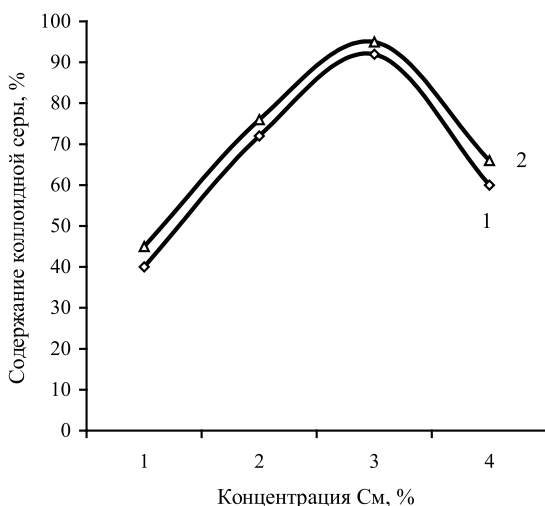


Рис. 3. Зависимость содержания коллоидной серы от концентрации модификатора См (серии ТЭ):
1 – модификатор ТЭ-03;
2 – модификатор ТЭ-05

Снижение содержания коллоидной серы после максимума, по-видимому, можно объяснить слипанием самих модификаторов при их высоких концентрациях.

Были исследованы зависимости выхода КС в зависимости от скорости перемешивания в диапазоне 30–90 об/мин. Установлено, что лучший выход КС наблюдается при скорости оборотов мешалки – 60 об/мин. Также было исследовано влияние концентрации ПАВ. Установлено, что оптимальная концентрация ПАВ находится в интервале $C_{\text{ПАВ}} = 3-4\%$ массовых.

Таким образом, установлено, что наиболее оптимальным условием процесса получения препарата КС является следующее:

- исходная комовая сера – 99,9 %;
- температура процесса – 100–110 °С;
- время процесса – 3 часа;
- концентрация ПАВ – 3–4 %;
- содержание модификатора – 3,5 %.

Полученные данные были использованы для разработки технологического режима процесса полупромышленного производства КС.

Апробация данной технологии проводилась на полупромышленной установке (рис. 4). На основании результатов полупромышленных исследований нами предлагается следующая безотходная технология получения препарата КС.

Комовая сера, которая является отходом нефтегазодобычи или нефтепереработки АО «Петро-Казахстан», подается в шаровую мельницу марки МК-2000 (поз. 1). Сера размалывается на частицы размером до 0,25 мм, затем пропускается через сито (поз. 2) и по транспортеру (поз. 3) высыпается в мерник (поз. 4). Из мерника определенное количество серы подается в реактор (поз. 7), где происходит расплавление серы. Через определенный промежуток времени температуру поднимают до 110–120 °С и добавляют модификатор серии ТЭ (поз. 8, 9). После проведения процесса модификации в течение 3 часов при постоянном перемешивании винтовой мешалкой (поз. 17), через редуктор передач (поз. 6) и с помощью электродвигателя (поз. 5), в реакторе температуру снижают до 80–85 °С и вносят 4–5 % поверхностно-активного вещества (ПАВ) (поз. 11). Полученную суспензию перемешивают в течение 10–15 минут и подают в центрифугу марки ФВШ-1320 (поз. 14). После отделения твердой и жидкой фаз, паста «КС» подается на полочную сушку (поз. 15), затем в упаковочный аппарат (поз. 16). Нагревание в реакторе осуществляют электротэнами (поз. 18), перемешивание – винтовой мешалкой (поз. 17). Пакованный по 10 кг в полиэтиленовые мешки препарат КС передают на склад готовой продукции.

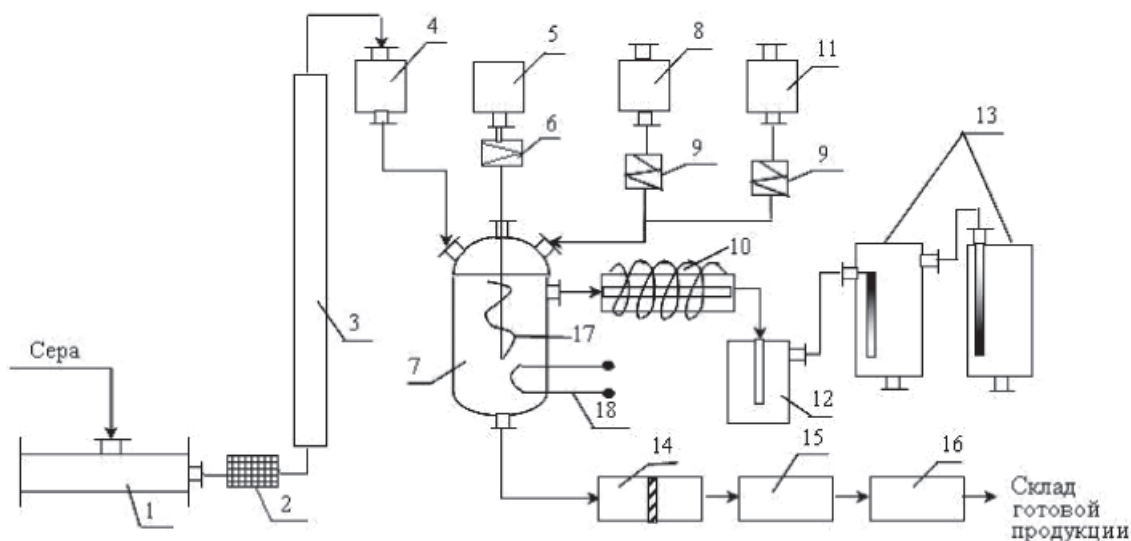


Рис. 4. Принципиальная безвредная технологическая схема получения препарата «Коллоидная сера»: 1 – шаровая мельница; 2 – сито; 3 – транспортер; 4 – мерник; 5 – электродвигатель; 6 – редуктор передач; 7 – реактор; 8 – емкость для модификатора; 9 – расходомеры; 10 – кварцевая трубка с нагревателем; 11 – емкость для ПАВ; 12 – борбатар с 30% раствором H_2O_2 ; 13 – емкости для сбора H_2SO_4 ; 14 – центрифуга; 15 – полочный сушильник; 16 – затарочный узел; 17 – винтовая мешалка; 18 – электроды

Для переработки отходящих газов и для экологической чистоты нами была использована следующая технология. Отходящие газы (основное содержание SO_2 – 99%) через кварцевую трубку, нагретую до $100^\circ C$, подаются в борбатар типа склянки Тищенко (поз. 12), который наполнен 30% раствором H_2O_2 , где происходит реакция



Образующийся газ SO_3 подается через борбатарную трубку в емкости (поз. 12), наполненный 0,5% водным раствором H_2SO_4 . По мере поступления SO_3 концентрация H_2SO_4 в растворе возрастает и полученный в конечном итоге в трех процессах получения КС концентрация H_2SO_4 достигает значения 62,5%.

Закключение

Как видно из вышепредложенной технологии из отхода нефтегазодобычи и нефтепереработки имеется возможность получать полезные продукты: сельскохозяйственный фунгицид КС и серную кислоту, которая в промышленности имеет широкое применение. Причем данная технология безотходная и экологически чистая.

Список литературы

1. А.С. № 1703016, А1. СУ. Бюл. № 1 / Безотходная технология, коллоидная сера, серная кислота, отходы нефтегазодобычи и нефтепереработки / С.Г. Камарян, Л.Е. Кушеева, У.К. Ахмедов. Оpubl. 07.01.92.
2. А.С. № 1412223, А1. СУ. Бюл. № 9 /Способ получения смачивающего порошка серы/ В.А. Абросимов, В.Н. Ляпунов, И.Д. Кривошеев. Оpubl. 09.03.76.

3. Абдулова Э.Н., Имангалиев Т.А., Джакпипбекова Н.О. Безотходная технология получения препарата «Коллоидная сера» для защиты сельхозкультур. Труды международной научно-практической конференции «Перспективные направления альтернативной энергетики и энергосберегающих технологий. Шымкент: ЮКГУ им. М.Ауэзова, 2010. – 177 с.

4. Абдулова Э.Н. Имангалиев Т.А., Высоцкая Н.А.. Экологическое влияние отходов добычи углеводородного сырья на почвенный покров. Республиканский научный журнал «Наука и образование Южного Казахстана». – 2009. – № 5 (78). – 110 с.

5. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: МИСиС, 2002.

References

1. A.S. no. 1703016, A1. SU. Bjul. no. 1 / Bezothodnaja tehnologija, kolloidnaja sera, semaja kislota, othody neftegazodobychi i nefteperabotki / S.G. Kamarjan, L.E. Kushheeva, U.K. Ahmedov. Opubl. 07.01.92.
2. A.S. no. 1412223, A1. SU. Bjul. no. 9 /Sposob polucheniya smachivajushhego poroshka sery/ Abrosimov V.A., V.N. Ljapunov, I.D. Krivosheev. Opubl. 09.03.76.
3. Abdulova Je.N., Imangaliev T.A., Dzhakpibekova N.O. Bezothodnaja tehnologija polucheniya preparata «Kolloidnaja sera» dlja zashhity selhozkulturny. Trudy mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii «Perspektivnyje napravlenija alternativnoj jenergetiki i jenergosberegajushhij tehnologij. Shymkent: The SKSU of M.Auezova, 2010. 177 p.
4. Abdulova Je.N. Imangaliev T.A., Vysockaja N.A.. Jekologicheskoe vlijanie othodov dobychi uglevodorodnogo syrja na pochvennyj pokrov. Respublikanskij nauchnyj zhurnal «Наука и образование Juzhnogo Kazahstana», no. 5 (78), 2009. 110 p.
5. Gorelik S.S., Skakov Ju.A., Rastorguev L.N. Rentgenograficheskij i jelektronno-opticheskij analiz. M.: MISiS, 2002.

Рецензенты:

Надиров К.С., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой «Нефтегазовое дело», ЮКГУ им. М.О. Ауэзова, г. Шымкент;
Шакиров Б.С., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой «Экология», ЮКГУ им. М.О. Ауэзова, г. Шымкент.