

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 666.9.002.68:661.152.3'14'3'4

На правах рукописи

ХИДИРОВА ЮЛДУЗ ХУЖАНАЗАРОВНА

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ
УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПЫЛИ КЛИНКЕРООБЖИГАТЕЛЬНЫХ
ПЕЧЕЙ ЦЕМЕНТНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

05.17.01 – технология неорганических веществ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Ташкент – 2011

Работа выполнена на кафедре «Химическая технология неорганических веществ» Ташкентского химико-технологического института и на кафедре «Химическая технология» Каршинского инженерно-экономического института.

Научный руководитель: Доктор технических наук, доцент
Мирзакулов Холтура Чориевич

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор
Исмаилов Насрулла Патхуллаевич

Кандидат технических наук, доцент
Линкевич Владимир Антонович

Ведущая организация: **ОАО «Ammofos-Maxam»**

Защита состоится «___» _____ 2011 года в «___» часов на заседании специализированного совета Д 015.13.01 при Институте общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан по адресу: 100170, г. Ташкент, ул. М. Улугбека, 77^А. Факс (+99871) 262-79-90, e-mail: ionxanruz@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться
в Фундаментальной библиотеке Академии наук Республики Узбекистан
по адресу: 100170, г. Ташкент, ул. Муминова, 13

Автореферат разослан «___» _____ 2011 г.

**Ученый секретарь
Специализированного Совета,
кандидат химических наук**

Ибрагимова М.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Важнейшим приоритетом экономической программы развития Республики Узбекистан является структурное преобразование экономики, активное наращивание экспорта готовой конкурентоспособной продукции с расширением географии поставок.

Республика Узбекистан обладает хорошо развитой строительной индустрией, в частности, цементной промышленностью, которая в 2010 году выпустила 6,79 млн. тонн цемента. К 2012 году планируется довести объем выпуска цемента до 10 млн. тонн.

При получении цемента в качестве отхода образуется пыль клинкерообжигательных печей, которая улавливается электрофильтрами. Особенности химического состава пыли клинкерообжигательных печей ранее не позволяли полностью вернуть ее обратно в цикл производства. Основное количество пыли клинкерообжигательных печей направлялось в отвалы, и в течение многих лет в специальных отведенных местах – хранилищах – накопилось несколько миллион тонн этой пыли. А между тем охрана окружающей среды является одним из неотъемлемых моментов экономического развития страны.

В пыли клинкерообжигательных печей присутствуют легко растворимые в воде соединения, которые могут выщелачиваться водой, загрязняя надземные и подземные воды. Кроме того, отвалы занимают большое количество плодородных площадей. С другой стороны, в составе пыли клинкерообжигательных печей содержится до 7 % калия (в перерасчете на K_2O), до 55 % кальция (в пересчете на CaO) и ценные в агрохимическом отношении микроэлементы. Калий и кальций занимают 3 и 5 место по важности для растений. Однако в пыли клинкерообжигательных печей они находятся в нерастворимой и, соответственно, неусвояемой для растений форме. Наилучшим способом переработки пыли клинкерообжигательных печей является ее азотнокислотное разложение с получением сложных жидких и гранулированных удобрений на основе нитрата кальция, содержащих соединения калия, кальция, а также микроэлементы. Причем эти удобрения являются самыми лучшими для применения на засоленных почвах. Заявленная потребность Республики в нитрате кальция составляет 250-300 тыс. тонн в год, а о потребности Республики в бесхлорных калийных удобрениях и говорить не приходится.

Таким образом, исследования, направленные на разработку технологии производства жидких и гранулированных азотно-кальциевых удобрений на основе отходов цементного производства – пыли клинкерообжигательных печей, – будут весьма востребованы и актуальны с экологической, социальной и экономической точек зрения.

Степень изученности проблемы. Накопленные данные показывают, что на настоящий момент отсутствует какая-либо действенная технология переработки пыли клинкерообжигательных печей цементных заводов. Есть предложение возвращать ее обратно в производство цемента (естественно, с

учетом ее состава). Однако из-за высокого содержания соединений щелочных металлов при этом можно вернуть не более 5% образующейся пыли клинкерообжигательных печей. Дальнейшее увеличение количества добавляемой пыли клинкерообжигательных печей приводит к увеличению содержания щелочных металлов, а марка образующегося цемента при этом значительно снижается. Сохранить марку цемента можно только термической обработкой пыли клинкерообжигательных печей, или путем обработки щелочью или другими соединениями.

Технология по извлечению соединений щелочных металлов водой имеет ряд серьезных недостатков: большой расход воды, энергоресурсов, сохранение проблемы шлама (только усугубленная его большой влажностью), низкий выход продуктов. Эти недостатки полностью перечеркивают имеющиеся достоинства технологии: простота и отсутствие потребности в химических реагентах.

Технология переработки пыли клинкерообжигательных печей азотнокислотным разложением с получением жидких и гранулированных азотно-кальциевых удобрений совершенно не разработана. Физические свойства промежуточных и конечных продуктов не исследованы. Экономическая целесообразность не установлена, агрохимические свойства продуктов переработки не проверены.

Связь диссертационной работы с тематическим планом НИР. Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом НИР, утвержденным Ученым Советом Ташкентского химико-технологического института и направленным на расширение инновационной деятельности путем локализации производства за счет использования местного сырья, уменьшения импорта сырья и комплектующих, а также контрактом № П/23 от 23.07.2007 г. с Государственным комитетом по охране природы Республики Узбекистан «Разработка технологии переработки цементной пыли на комплексные удобрения».

Цель работы: физико-химическое обоснование и разработка эффективной технологии переработки пыли клинкерообжигательных печей с получением жидких и гранулированных азотно-кальциевых удобрений с установлением оптимальных параметров производства.

Задачи исследования. В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- установление оптимальных технологических параметров разложения пыли клинкерообжигательных печей азотной кислотой;
- установление оптимальных параметров отделения нерастворимого шлама, после азотнокислотного разложения пыли клинкерообжигательных печей фильтрованием, отстаиванием и центрифугированием;
- исследование процесса нейтрализации кислой азотнокислотной вытяжки пыли клинкерообжигательных печей аммиаком;
- изучение реологических свойств кислых и аммонизированных пульп азотнокальциевых удобрений;

- изучение процесса концентрирования нейтрализованных пульп жидких азотнокальциевых удобрений;
- исследование процесса получения гранулированных азотнокальциевых удобрений;
- установление химического и фазового состава полученных удобрений с помощью современных методов физико-химического анализа;
- разработка технологических схем и составление материальных балансов производств жидких и гранулированных азотнокальциевых удобрений;
- определение агрохимической эффективности и экономической целесообразности производства разработанных удобрений.

Объект и предмет исследования. Объектами исследования являются пыль клинкерообжигательных печей цементных заводов, азотная кислота, аммиак, кислые и аммонизированные пульпы, плавы удобрений, готовый продукт. Предметом исследований является энерго- и ресурсосберегающая технология производства жидких и гранулированных азотно-кальциевых удобрений из пыли клинкерообжигательных печей, позволяющая сократить ее выбросы в отвал, наладить производство азотно-кальциевых удобрений содержащих соединения калий и микроэлементы.

В качестве **методов исследований** применяли химический, спектральный, рентгенографический и ИК-спектроскопический методы исследований.

Основные положения, выносимые на защиту:

- установленные оптимальные технологические параметры и разработанная технология получения жидких и гранулированных азотно-кальциевых удобрений из пыли клинкерообжигательных печей цементных производств;
- разработанные принципиальные технологические схемы, нормативно-техническую документацию и переданные на внедрение разработанные технологии жидких и гранулированных азотно-кальциевых удобрений из пыли клинкерообжигательных печей цементных производств.

Научная новизна. Впервые получены данные по разложению пыли клинкерообжигательных печей азотной кислотой. Установлены закономерности влияния технологических параметров на степень разложения пыли клинкерообжигательных печей, степень отделения нерастворимого осадка, особенности нейтрализации кислой азотнокислотной вытяжки, упаривания пульпы. Выявлены зависимости реологических свойств кислых и нейтрализованных пульп в зависимости от условий ведения процесса. Исследовано влияние технологических параметров на процесс получения жидких и гранулированных азотно-кальциевых удобрений в широком интервале значений.

Научная и практическая значимость результатов исследований. Результаты выполненных исследований явились научной основой для создания высокоэффективной ресурсосберегающей технологии жидких и гранулированных азотно-кальциевых удобрений из пыли клинкерообжигательных печей с высокой агрохимической эффективностью. Предложенная технология апробирована на модельной установке ОАО

«Аmmofos-Махат», наработаны опытные партии удобрений. Экономический эффект от производства 1 т 100 %-ного N для жидкого азотно-кальциевого удобрения составляет 70-175 тыс. сум, для гранулированного азотно-кальциевого удобрения – 130-280 тыс. сум. Агрохимические исследования показали, что жидкие и гранулированные азотно-кальциевые удобрения, повышают урожайность хлопка-сырца на 6,6-8,6 % по сравнению с контрольным вариантом.

Реализация результатов работы. На опытной установке ОАО «Аmmofos-Махат», имитирующей производственные условия, были отработаны технологии жидких и гранулированных азотно-кальциевых удобрений на основе пыли клинкерообжигательных печей. Полученные данные легли в основу создания технологической схемы и материальных балансов производств. Предварительные технико-экономические расчеты показали снижение стоимости 1 т 100 %-ного азота по сравнению с аммиачной селитрой. Проведенные агрохимические испытания показали высокую эффективность полученных удобрений.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы представлены на: Республиканской конференции «Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук» (Ташкент, 2009), VI международной конференции «Сотрудничество для решения проблемы отходов» (Харьков, 2009), Республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической технологии нефтегазовой промышленности» (Карши, 2009), Республиканской научно-практической конференции «Кимёнинг долзарб муаммолари» (Ташкент, 2009), III Республиканской научно-практической конференции, посвященной 80-летию академика Ганиева А.Г. «Актуальные проблемы аналитической химии» (Термез, 2010), Международной научно-технической конференции «Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития» (Навои, 2010), Научно-практической конференции молодых ученых «Умидли кимёгарлар – 2011» (Ташкент, 2011), Научно-практической конференции «Актуальные проблемы химии и химической технологии» (Ургенч, 2011), на научном семинаре специализированного совета при Институте общей и неорганической химии АН РУз (Ташкент, 2011).

Опубликованность результатов. По материалам диссертационной работы опубликованы 4 научные статьи и 9 тезисов докладов и статей в сборниках трудов.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Работа изложена на 118 страницах компьютерного текста, включает 19 рисунков и 25 таблиц. Список использованной литературы состоит из 137 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность работы, сформулированы цель и основные задачи исследования, отмечена научная и практическая значимость.

Первая глава представляет собой анализ литературы по состоянию вопроса в области переработки пыли цементных заводов, их влиянию на экологическую обстановку регионов, приведены сведения по получению жидких и гранулированных азотно-кальциевых удобрений, роли кальция в жизнедеятельности сельскохозяйственных культур.

Во второй главе описываются методики проведения экспериментов, выполнения химических анализов, определения физико-химических свойств и проведения исследований, а также дается характеристика исходного сырья.

Третья глава посвящена исследованию процесса разложения пыли клинкерообжигательных печей азотной кислотой с получением жидких и гранулированных азотно-кальциевых удобрений.

Сущность разрабатываемой технологии переработки пыли клинкерообжигательных печей заключается в ее разложении азотной кислотой, отделении нерастворимого осадка от продукционного раствора, переработке полученного раствора на готовые продукты.

Результаты исследований влияния нормы азотной кислоты на состав жидкой и твердой фаз, степень перехода компонентов в раствор при переработке пыли клинкерообжигательных печей представлены в таблице 1.

Таблица 1

Влияние нормы азотной кислоты на состав фаз, образующихся при разложении пыли клинкерообжигательных печей при времени 30 мин, температуре 40 °С и концентрации азотной кислоты 57,5 %

Норма HNO_3 , %	Состав жидкой фазы, масс. %						Ж:Т	Состав твердой фазы, масс. %				
	K_2O	Na_2O	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	NO_3^-		K_2O	Na_2O	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3
100	1,04	1,10	14,94	0,56	0,60	45,44	19,27	0,84	0,46	11,31	5,98	13,41
110	0,97	1,02	13,85	0,51	0,59	46,27	20,82	0,74	0,46	10,83	5,95	12,73
120	0,90	0,95	12,93	0,48	0,58	46,99	22,36	0,66	0,45	10,12	5,89	12,14
130	0,85	0,89	12,12	0,45	0,56	47,62	23,91	0,60	0,45	9,39	5,82	11,70
140	0,80	0,84	11,41	0,43	0,53	48,17	25,45	0,53	0,44	8,80	5,73	11,44
150	0,75	0,79	10,78	0,41	0,51	48,66	27,00	0,48	0,43	8,03	5,55	11,23
160	0,72	0,75	10,23	0,40	0,49	49,09	28,55	0,45	0,42	7,11	5,25	11,01
170	0,68	0,71	9,73	0,39	0,47	49,48	30,09	0,43	0,41	6,40	4,83	10,76
180	0,65	0,67	9,28	0,40	0,46	49,83	31,64	0,40	0,40	5,65	4,16	10,56
190	0,62	0,64	8,88	0,40	0,44	50,15	33,18	0,39	0,38	4,62	3,35	10,29
200	0,59	0,62	8,52	0,42	0,43	50,44	34,73	0,36	0,35	3,39	2,09	10,06

Анализ данных таблицы 1 показывает, что максимальная степень перехода K_2O ; Na_2O ; CaO ; Fe_2O_3 и Al_2O_3 при норме азотной кислоты 200 % составляет 97,69; 97,85; 98,49; 83,36; 46,41%, соответственно.

С увеличением нормы азотной кислоты степень перехода K_2O ; Na_2O ; CaO ; Fe_2O_3 и Al_2O_3 в жидкую фазу возрастает, хотя и очень незначительно. Основная часть K_2O ; Na_2O ; CaO ; Fe_2O_3 и Al_2O_3 переходит в раствор уже при норме 100-110 %. Дальнейшее увеличение нормы азотной кислоты приводит к незначительному повышению степени перехода K_2O ; Na_2O ; CaO ; Fe_2O_3 и Al_2O_3 в раствор по сравнению со 110 %-ной нормой азотной кислоты на 0,55; 0,03; 0,33; 0,92; 9,93 % при норме – 120 %, на 1,72; 0,17; 1,30; 6,14; 24,97 % при норме – 150 % и на 2,54; 0,68; 3,48; 8,96; 44,49 % при норме – 200 %.

С целью минимизации расхода тепла на обогрев реактора были проведены исследования по установлению минимальной температуры, обеспечивающей приемлемую степень разложения пыли клинкерообжигательных печей. В результате проведенных экспериментов было выявлено, что температура процесса оказывает заметное влияние на степень перехода K_2O ; Na_2O ; CaO ; Fe_2O_3 и Al_2O_3 в жидкую фазу (табл. 2) (норма азотной кислоты 110 %, продолжительность реакции – 30 мин).

Таблица 2

Влияние температуры реакции взаимодействия азотной кислоты и пыли клинкерообжигательных печей на состав жидкой фазы

Температура, °C	Состав жидкой фазы, масс. %						Степень перехода в раствор, отн. %				
	K_2O	Na_2O	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	NO_3^-	K_2O	Na_2O	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3
20	0,92	0,94	11,63	0,44	0,53	43,14	89,48	86,99	74,57	39,64	25,47
25	0,94	0,98	12,26	0,46	0,54	43,01	91,35	91,66	80,39	42,68	27,15
30	0,95	1,00	12,78	0,47	0,56	42,78	93,22	94,15	85,26	45,72	28,84
35	0,96	1,01	13,12	0,49	0,58	42,41	94,07	95,40	88,39	48,76	30,53
40	0,96	1,01	13,35	0,51	0,59	41,98	94,43	96,11	90,57	51,80	32,22
45	0,96	1,02	13,51	0,52	0,60	41,52	95,00	96,73	92,00	52,79	33,23
50	0,97	1,02	13,62	0,52	0,61	41,08	95,56	97,35	93,00	53,78	34,24
55	0,97	1,03	13,69	0,53	0,62	40,66	95,93	97,67	93,71	54,77	35,25
60	0,97	1,03	13,79	0,53	0,63	40,25	96,29	98,00	94,59	55,76	36,27

Как видно из таблицы 2 с повышением температуры разложения пыли клинкерообжигательных печей степень извлечения катионов металлов увеличивается, что объясняется увеличением скорости взаимодействия исходных реагентов с увеличением температуры.

Необходимо обратить внимание на содержание NO_3^- -иона в жидкой фазе. С повышением температуры его содержание в жидкой фазе снижается. Это явление может быть объяснено только с точки зрения увеличения степени разложения азотной кислоты с повышением температуры.

Исследование влияние продолжительности реакции взаимодействия пыли клинкерообжигательных печей с азотной кислотой (норма азотной кислоты – 110 %) показало, что основное количество составляющих пыль клинкерообжигательных печей катионов металлов переходит в раствор в первые 10-20 мин (таблица 3).

Таблица 3

Влияние продолжительности реакции взаимодействия азотной кислоты и пыли клинкерообжигательных печей на состав жидкой фазы

Время взаимодействия, мин	Состав жидкой фазы, мас. %						Состав твердой фазы, мас. %				
	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	NO ₃ ⁻	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Температура процесса разложения – 20°C											
10	0,67	0,70	7,33	0,30	0,37	43,33	2,75	2,86	58,61	4,14	6,94
20	0,85	0,87	10,12	0,38	0,45	43,20	1,57	1,83	44,21	4,38	7,80
30	0,92	0,94	11,62	0,44	0,53	43,14	1,12	1,42	38,15	5,03	9,32
60	0,96	1,00	13,75	0,53	0,64	43,09	0,80	0,86	13,02	5,61	11,71
Температура процесса разложения – 40°C											
10	0,83	0,91	9,34	0,37	0,43	43,27	1,45	1,12	41,91	3,57	6,41
20	0,92	0,99	12,15	0,46	0,52	42,38	0,85	0,59	23,16	3,55	7,06
30	0,96	1,01	13,34	0,51	0,59	41,98	0,60	0,43	14,24	4,02	8,48
60	0,98	1,02	14,01	0,55	0,66	41,60	0,47	0,40	7,60	5,21	11,21
Температура процесса разложения – 60°C											
10	0,90	0,98	11,72	0,45	0,52	42,38	0,85	0,51	22,08	2,88	5,68
20	0,96	1,02	13,28	0,52	0,59	40,91	0,45	0,29	11,33	2,97	6,36
30	0,97	1,03	13,78	0,53	0,63	40,25	0,41	0,23	8,23	3,69	7,97
60	0,99	1,03	14,11	0,56	0,67	39,86	0,31	0,24	5,35	5,08	11,02

Последний изученный параметр – это концентрация азотной кислоты. Что же касается степени перехода компонентов пыли клинкерообжигательных печей в жидкую фазу, то она увеличивается с увеличением концентрации азотной кислоты. С учетом того, что промышленностью Республики Узбекистан производится кислота с концентрацией 55-60 %, наиболее целесообразно использовать подобную кислоту без ее разбавления.

Таким образом, оптимальными условиями процесса разложения пыли клинкерообжигательных печей азотной кислотой следует считать следующие: норма азотной кислоты – 100-110 %, температура процесса разложения – 30-40°C, продолжительность реакции – 25-30 мин, концентрация азотной кислоты – 55-60 %. При этом степень перехода K₂O; Na₂O; CaO; Fe₂O₃ и Al₂O₃ в раствор составит, 94,6-95,3; 97,1-97,2; 95,0-95,2; 52,3-52,4; 28,5-32,1%, соответственно.

Одним из узких мест процесса переработки пыли клинкерообжигательных печей является стадия отделения нерастворимого осадка. Результаты исследований влияния нормы азотной кислоты на скорость фильтрации как по раствору, так и по сухому остатку при переработке пыли клинкерообжигательных печей представлены на рис. 1 и 2

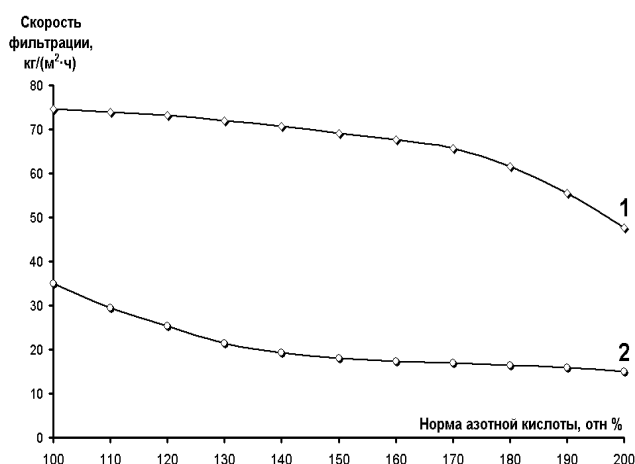


Рис. 1. Влияние нормы азотной кислоты на скорость фильтрации по раствору (1) и по сухому остатку (2) при разложении пыли клинкерообжигательных печей

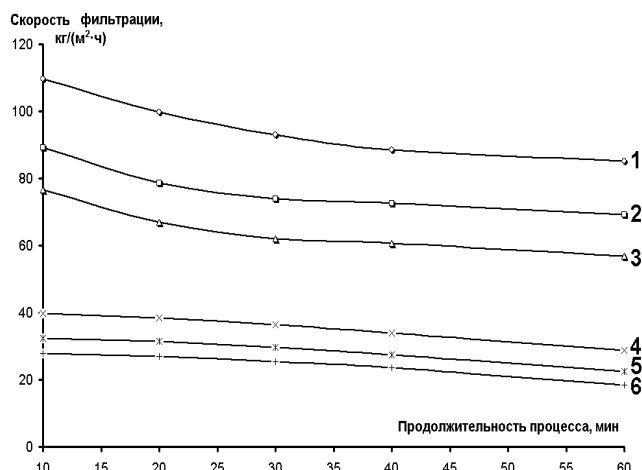


Рис. 2. Влияние времени разложения пыли клинкерообжигательных печей и температуры разложения (1, 4 – 20 °С, 2, 5 – 40 °С, 3, 6 – 60 °С) на скорость фильтрации пульпы по раствору (1, 2, 3) и по сухому остатку (4, 5, 6)

Анализ рис. 1 показывает, что максимальная скорость фильтрации по раствору и по сухому остатку при норме азотной кислоты 100 % составляет соответственно 74,61 и 35,04 кг/м²·ч. С увеличением нормы азотной кислоты скорость фильтрации по раствору и по сухому остатку падает и весьма значительно. Увеличение нормы азотной кислоты приводит к снижению скорости фильтрации по сравнению со 110 %-ной нормой азотной кислоты, соответственно, на 0,95 и 14,24 % при норме – 120 %, на 6,37 и 38,64 % при норме – 150 % и на 35,50 и 49,15 % при норме – 200 %.

Значит, с повышением нормы азотной кислоты скорость фильтрации по раствору и по сухому остатку падает достаточно сильно. В связи с этим норму азотной кислоты при разложении не следует повышать более 100-110%.

Исследование влияния продолжительности реакции взаимодействия пыли клинкерообжигательных печей с азотной кислотой (норма азотной кислоты – 110 %) показало, что с увеличением продолжительности процесса разложения скорость фильтрации падает (рис. 2). Этот факт может объясняться увеличением степени разложения пыли клинкерообжигательных печей и образованием большого количества более мелких частиц.

Как видно из рис. 2 с повышением температуры разложения пыли клинкерообжигательных печей скорость фильтрации снижается. Так, по сравнению со скоростью фильтрации по раствору и по сухому остатку при 20 °С, в среднем, с увеличением температуры на 20 °С скорость фильтрации по раствору и по сухому остатку снижается, соответственно, на 19,39 и 19,33 % (при увеличении температуры с 20 до 40 °С) и на 15,85 и 14,96% (при увеличении температуры с 40 до 60 °С). Надо отметить также тот факт, что скорость фильтрации снижается по мере протекания реакции. Так, например, по мере протекания реакции скорость фильтрации по раствору и по сухому остатку снижается при 40 °С, с 89,19 и 32,31 кг/м²·ч через 10 мин до 78,68 и 31,35

кг/м²·ч через 20 мин, до 73,95 и 29,56 кг/м²·ч через 30 мин и до 69,22 и 22,48 кг/м²·ч через 60 мин, соответственно.

С достаточной долей уверенности можно считать, что между степенью перехода компонентов пыли клинкерообжигательных печей в азотнокислотную вытяжку и скоростью фильтрации существует обратная зависимость.

Таким образом, оптимальными условиями процесса разложения пыли клинкерообжигательных печей азотной кислотой с точки зрения фильтрации пульпы являются: норма азотной кислоты – 100-110%, температура процесса – 30-40 °С, продолжительность реакции – 25-30 мин, концентрация азотной кислоты – 55-60%. При этом скорость фильтрации пульпы по раствору составит 74,0-90,0 кг/м²·ч и 30,0-32,5 кг/м²·ч по сухому остатку. Однако, такая скорость фильтрования является не приемлемой с точки зрения технологичности.

В связи с этим был поставлен ряд экспериментов по изучению процесса осветления пульпы методом отстаивания. Выбор метода отстаивания связан с предположением о достаточно большой скорости осаждения нерастворимых частиц, а также о простоте оборудования отстойника.

Осветление идет наиболее интенсивно в первые 48 часов, затем скорость осаждения частиц уменьшается. Так, степень осветления при 20 °С при нормах азотной кислоты 100, 110 и 120 % через 48 часов достигает, соответственно, 53,26; 59,32 и 66,42 % от значений, достигаемых за 240 часов; при 40 °С эти показатели составляют, 66,06; 69,46 и 73,49%; а при 60 °С – 73,04; 76,80 и 73,74%, соответственно.

При увеличении нормы азотной кислоты на 10%, т.е. со 100 до 110% степень осаждения при 20, 40 и 60 °С увеличивается, в среднем, в 1,50, 1,34 и 1,31 раза, соответственно. Увеличение скорости осветления с увеличением нормы азотной кислоты связано с увеличением количества жидкой фазы. Относительное снижение прироста степени осветления с увеличением температуры обусловлено более сильным влиянием температуры, нежели нормы азотной кислоты. Тем не менее, степень осветления при 40 °С за 10 суток не превышает 11,52 %.

Таким образом, проведенные исследования показали, что ни отстаивание, ни фильтрация не являются технологически приемлемыми способами разделения фаз, образующихся при разложении пыли клинкерообжигательных печей азотной кислотой.

В связи с этим были проведены эксперименты по разделению фаз методом центрифугирования. Наиболее интенсивно центрифугирование протекает в первые 5 минут. При этом сгущение при норме азотной кислоты 100; 110 и 120 % через 5 минут составляет, 66,48; 54,58 и 46,78% от исходного, через 10 минут – 86,35, 77,44 и 73,39%, а через 15 минут – 91,28; 89,68; 87,70%, соответственно. Большие показатели степени осветления при более низких нормах азотной кислоты связаны, вероятнее всего с тем, что с увеличением нормы азотной кислоты увеличивается степень разложения пыли клинкерообжигательных печей, увеличивается количество мелкодисперсных частиц, трудно осаждаемых при любых условиях. Проведенные опыты показали, что температура незначительно влияет на степень разделения фаз.

Разница в соотношении Ж:Т не превышает 1-2 %. Поэтому центрифугирование можно проводить при любой температуре.

Как видно из табл. 1, в составе азотнокислотной вытяжки остается 0,48-0,56 % Fe_2O_3 и 0,58-0,60 % Al_2O_3 . Данные элементы не относятся к питательным, поэтому их присутствие в азотнокислотной вытяжке нежелательно. Их необходимо удалить. Кроме того, pH кислой вытяжки ниже минус 1, поэтому ее применение в качестве удобрения просто невозможно. В связи с этим ее необходимо нейтрализовать.

При нейтрализации азотнокислотной вытяжки до pH 3 степень перехода железа и алюминия в осадок не превышает 30% (табл. 4).

Таблица 4

Влияние pH при аммонизации на состав жидкой фазы азотнокислотной вытяжки. Концентрация азотной кислоты – 57,5 масс. %.

pH	Химический состав жидкой фазы, масс. %						
	K_2O	Na_2O	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	NH_4^+	NO_3^-
Норма азотной кислоты – 100 отн. %							
-1,12	1,04	1,10	14,94	0,56	0,60	0,00	45,44
2,42	1,04	1,10	14,92	0,51	0,58	0,16	45,37
3,35	1,04	1,10	14,91	0,40	0,49	0,22	45,35
4,26	1,04	1,10	14,90	0,12	0,29	0,27	45,32
5,00	1,04	1,10	14,89	0,04	0,12	0,32	45,30
6,08	1,04	1,10	14,88	0,02	0,04	0,40	45,27
Норма азотной кислоты – 110 отн. %							
-1,19	0,97	1,02	13,85	0,51	0,59	0,00	46,27
2,46	0,96	1,01	13,77	0,44	0,53	0,64	46,01
3,36	0,96	1,01	13,75	0,32	0,42	0,87	45,92
4,21	0,96	1,01	13,72	0,08	0,22	1,09	45,83
5,02	0,96	1,01	13,69	0,03	0,08	1,30	45,75
6,11	0,96	1,01	13,66	0,01	0,02	1,58	45,64
Норма азотной кислоты – 120 отн. %							
-1,25	0,90	0,95	12,93	0,48	0,58	0,00	46,99
2,47	0,89	0,94	12,82	0,39	0,48	0,93	46,58
3,32	0,89	0,94	12,78	0,25	0,34	1,27	46,43
4,20	0,89	0,94	12,74	0,05	0,16	1,59	46,30
5,07	0,88	0,93	12,70	0,02	0,05	1,89	46,16
6,19	0,88	0,93	12,65	0,01	0,01	2,30	45,99

При увеличении pH до 4 около 70-80 % железа и 45-65 % алюминия переходят в осадок. Практически полностью соединения железа и алюминия переходят в осадок при pH 6-7. Влияние нормы азотной кислоты, взятой для разложения пыли клинкерообжигательных печей, на степень осаждения соединений железа и алюминия незначительно, однако при равных pH с увеличением нормы кислоты степень осаждения как железа, так и алюминия

возрастает, что может быть обусловлено разбавлением реакционной смеси, снижением вязкости, увеличением степени взаимодействия ионов.

Как видно из табл. 4, с увеличением рН в составе жидкой фазы несколько снижается содержание остальных компонентов, что естественно объясняется введением аммиака. По сравнению с кислой пульпой осветление идет наиболее интенсивно в первые 24 часа, затем скорость осаждения частиц уменьшается.

Так, степень осветления при 20 °С при нормах азотной кислоты 100 и 110 % через 24 часа достигает 53,26 и 59,32% от значений, достигаемых за 120 часов; при 40 °С эти показатели составляют соответственно 66,06 и 69,46 %; а при 60 ° – 75,28 и 76,80%, соответственно. При увеличении нормы азотной кислоты на 10 %, т.е. со 100 до 110 % степень осаждения при 20; 40 и 60 °С увеличивается в среднем, соответственно, в 1,43; 1,27 и 1,29 раза. Увеличение скорости осветления с увеличением нормы азотной кислоты связано с увеличением количества жидкой фазы. Относительное снижение прироста степени осветления с увеличением температуры обусловлено более сильным влиянием температуры, нежели нормы азотной кислоты.

Таким образом, скорость осветления пульпы при ее предварительной нейтрализации увеличивается практически в 2 раза, а степень осветления при 40 °С за 5 суток достигает 10,78 и 13,37%. При этом, хоть и предварительная нейтрализация увеличивает скорость осветления пульпы, но указанная степень осветления не может считаться технологически приемлемой. В связи с этим, единственным способом осветления пульпы является центрифугирование.

Для подбора технологической схемы и оборудования, а также установления пригодности существующего оборудования для производства жидких азотно-кальциевых удобрений (ЖАКУ) необходимо знать реологические свойства образующихся пульп и плагов.

В интервале температур 20-60 °С плотность кислых пульп составляет 1,285-1,565 г/см³ (табл. 5). С увеличением температуры плотность растворов равномерно снижается. Зависимость плотности от температуры линейная. В среднем при увеличении температуры на 10 °С плотность снижается на 0,35%. Причем эта цифра остается постоянной для всех использованных концентраций азотной кислоты, хотя при постоянной концентрации с изменением нормы этот показатель колеблется в пределах 0,32-0,38 %. Плотность увеличивается с увеличением концентрации азотной кислоты. В среднем при увеличении концентрации азотной кислоты на 10 % плотность увеличивается на 7,18%. Причем с увеличением концентрации азотной кислоты с 40 до 50% плотность в среднем увеличивается на 6,41%, а при увеличении концентрации азотной кислоты с 50 до 60% – на 7,94%. При этом надо отметить, что эта цифра меняется с изменением нормы азотной кислоты.

Что же касается вязкости, то тут надо отметить следующее. Вязкость растворов в изученном интервале норм и концентраций азотной кислоты колеблется в пределах 1,16-4,97 мПа·с. С увеличением температуры вязкость растворов снижается. При увеличении температуры на 10 °С с 20 до 30°С вязкость снижается на 17,86 %, что в интервале температур 20-60 °С плотность нейтрализованных растворов составляет 1,160-1,580 г/см³.

Таблица 5

Реологические свойства кислых растворов ЖАКУ-1

Норма HNO ₃ , %	Плотность, г/см ³					Вязкость, мПа·с				
	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
Концентрация азотной кислоты – 45 отн. %										
100	1,396	1,393	1,388	1,382	1,376	3,31	2,70	2,26	1,94	1,69
110	1,387	1,383	1,378	1,373	1,367	3,13	2,55	2,14	1,84	1,61
120	1,379	1,375	1,371	1,365	1,359	2,98	2,44	2,05	1,76	1,54
130	1,371	1,368	1,364	1,358	1,352	2,85	2,33	1,97	1,69	1,49
150	1,359	1,356	1,352	1,347	1,341	2,65	2,17	1,83	1,58	1,39
200	1,340	1,337	1,333	1,329	1,323	2,35	1,93	1,64	1,42	1,26
Концентрация азотной кислоты – 50 отн. %										
100	1,442	1,438	1,434	1,428	1,421	3,63	2,97	2,50	2,15	1,88
110	1,431	1,428	1,423	1,417	1,411	3,41	2,79	2,35	2,03	1,78
120	1,422	1,419	1,414	1,409	1,403	3,24	2,66	2,24	1,94	1,70
130	1,415	1,411	1,407	1,401	1,395	3,09	2,54	2,15	1,86	1,63
150	1,401	1,398	1,394	1,389	1,383	2,85	2,35	1,99	1,73	1,53
200	1,380	1,377	1,373	1,369	1,363	2,51	2,08	1,77	1,54	1,37
Концентрация азотной кислоты – 55 отн. %										
100	1,508	1,504	1,499	1,492	1,485	4,35	3,56	2,99	2,58	2,26
110	1,495	1,491	1,486	1,480	1,473	4,04	3,31	2,80	2,42	2,12
120	1,484	1,480	1,475	1,469	1,463	3,81	3,13	2,65	2,29	2,02
130	1,474	1,470	1,466	1,460	1,454	3,60	2,97	2,51	2,18	1,92
150	1,458	1,454	1,450	1,445	1,438	3,29	2,71	2,31	2,01	1,77
200	1,433	1,429	1,425	1,420	1,415	2,84	2,35	2,01	1,76	1,56
Концентрация азотной кислоты – 60 отн. %										
100	1,565	1,561	1,556	1,549	1,542	4,97	4,07	3,44	2,97	2,61
110	1,550	1,546	1,541	1,535	1,528	4,59	3,78	3,19	2,76	2,44
120	1,538	1,534	1,529	1,523	1,516	4,30	3,54	3,01	2,61	2,30
130	1,527	1,523	1,518	1,513	1,506	4,05	3,34	2,84	2,47	2,19
150	1,509	1,505	1,501	1,495	1,489	3,66	3,04	2,59	2,26	2,00
200	1,481	1,477	1,473	1,468	1,462	3,12	2,60	2,23	1,95	1,74

С увеличением температуры плотность растворов равномерно снижается. Зависимость плотности от температуры практически линейная. В среднем при увеличении температуры на 10 °С плотность снижается на 0,50-0,55%. Причем эта цифра увеличивается с увеличением концентрации использованной азотной кислоты: для кислоты с концентрацией 40 % при это объясняется увеличением солесодержания в нейтрализованном растворе с увеличением концентрации кислоты.

Плотность нейтрализованных растворов увеличивается с повышением концентрации азотной кислоты (табл. 6).

Реологические свойства аммонизированных растворов ЖАКУ-1

Норма HNO ₃ , %	Плотность, г/см ³					Вязкость, мПа·с				
	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
Концентрация азотной кислоты – 45 отн. %										
100	1,412	1,407	1,401	1,394	1,386	3,12	2,59	2,20	1,92	1,70
110	1,399	1,394	1,388	1,380	1,372	2,87	2,39	2,05	1,79	1,60
120	1,388	1,383	1,377	1,369	1,361	2,67	2,23	1,92	1,70	1,52
130	1,379	1,373	1,367	1,359	1,351	2,50	2,10	1,82	1,61	1,45
150	1,362	1,357	1,350	1,342	1,333	2,25	1,91	1,66	1,48	1,34
200	1,338	1,332	1,325	1,317	1,308	1,91	1,63	1,44	1,30	1,19
Концентрация азотной кислоты – 50 отн. %										
100	1,452	1,447	1,440	1,433	1,425	3,36	2,79	2,39	2,09	1,86
110	1,437	1,432	1,425	1,418	1,409	3,06	2,56	2,20	1,94	1,74
120	1,425	1,420	1,413	1,405	1,396	2,83	2,38	2,06	1,83	1,65
130	1,415	1,409	1,402	1,394	1,385	2,64	2,23	1,94	1,73	1,57
150	1,397	1,391	1,384	1,376	1,366	2,36	2,01	1,76	1,58	1,44
200	1,371	1,364	1,357	1,348	1,338	1,97	1,70	1,51	1,37	1,27
Концентрация азотной кислоты – 55 отн. %										
100	1,521	1,516	1,509	1,501	1,492	4,04	3,36	2,88	2,52	2,25
110	1,502	1,497	1,490	1,482	1,473	3,62	3,04	2,62	2,31	2,08
120	1,487	1,482	1,475	1,466	1,457	3,31	2,79	2,43	2,15	1,95
130	1,474	1,468	1,461	1,452	1,443	3,05	2,59	2,26	2,02	1,84
150	1,452	1,446	1,438	1,429	1,419	2,68	2,29	2,02	1,82	1,67
200	1,420	1,413	1,404	1,395	1,385	2,18	1,89	1,69	1,54	1,43
Концентрация азотной кислоты – 60 отн. %										
100	1,580	1,575	1,568	1,559	1,550	4,57	3,82	3,29	2,90	2,59
110	1,559	1,553	1,545	1,537	1,527	4,06	3,42	2,96	2,63	2,38
120	1,541	1,535	1,527	1,519	1,508	3,68	3,12	2,72	2,43	2,21
130	1,526	1,520	1,512	1,503	1,492	3,37	2,87	2,52	2,27	2,07
150	1,501	1,494	1,486	1,476	1,466	2,92	2,51	2,23	2,02	1,86
200	1,463	1,456	1,447	1,437	1,426	2,33	2,04	1,83	1,69	1,58

В среднем при повышении концентрации азотной кислоты на 10 % плотность увеличивается на 6,56 %. Вязкость аммонизированных растворов в изученном интервале норм и концентраций азотной кислоты колеблется в пределах 1,12-4,57 мПа·с. С увеличением температуры вязкость аммонизированных растворов снижается, также как и кислых растворов. При увеличении температуры на 10°C с 20 до 30 °C вязкость снижается на 15,49 %, Вязкость увеличивается с увеличением концентрации азотной кислоты. В среднем, при увеличении концентрации азотной кислоты на 10 % вязкость увеличивается на 22,08 %.

Температура кристаллизации аммиачных растворов ЖАКУ (ЖАКУ-1) колеблется в интервале от минус 20 до минус 65°С в зависимости от состава жидких азотно-кальциевых удобрений. При глубоком насыщении жидких азотно-кальциевых удобрений аммиаком образуются аммиакаты и давление насыщенных паров аммиака относительно не велико по сравнению с давлением над водными растворами выпускаемых азотных удобрений.

Таким образом, проведенные исследования реологических свойств кислых и аммонизированных растворов ЖАКУ-1 показали, что он обладает хорошей текучестью. Для перекачивания данного раствора по трубопроводам не требуется никакого специфического оборудования. Могут использоваться обычные центробежные насосы.

Изучение химического и солевого состава ЖАКУ-1 показало, что они, во-первых, являются ненасыщенным по всем солям, а, во-вторых, содержат избыточное количество нитрата кальция, который можно вывести из раствора в чистом виде. В связи с этим были поставлены эксперименты по выделению избыточного количества нитрата кальция из раствора путем упарки и охлаждения. Выбор предела упаривания объясняется соображениями получения чистого тетрагидрата нитрата кальция, т.к. при дальнейшем упаривании ЖАКУ-1 после охлаждения выпадает смесь солей.

Солевой состав упаренного и охлажденного раствора ЖАКУ-2 и количество выделившегося тетрагидрата нитрата кальция приведены в табл. 7

Таблица 7.

Солевой состав упаренного и охлажденного до 20°С раствора ЖАКУ-2

№	Масса, г		Состав раствора ЖАКУ-2, масс. %					
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	раствора ЖАКУ-2	KNO_3	NaNO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	NH_4NO_3
Исх.	0,00	100,00	2,14	2,88	41,83	0,07	0,27	4,00
1	0,00	94,25	2,27	3,06	44,35	0,08	0,29	4,24
2	0,00	89,48	2,39	3,22	46,75	0,08	0,30	4,47
3	0,00	84,63	2,53	3,41	49,41	0,09	0,32	4,72
4	9,53	72,29	2,96	3,99	48,70	0,10	0,38	5,53
5	15,86	63,78	3,36	4,52	48,31	0,11	0,43	6,27
6	21,24	56,51	3,79	5,10	47,91	0,13	0,48	7,08
7	25,21	51,17	4,19	5,64	47,51	0,14	0,53	7,81
8	28,55	46,68	4,59	6,18	47,11	0,15	0,58	8,57

При упаривании ЖАКУ-1 до 85 % от своей первоначальной массы выделения кристаллов нитрата кальция после охлаждения не происходит и эта область концентраций может считаться областью ЖАКУ-1. Пределом упарки ЖАКУ-1 следует считать упарку до 75 % от первоначальной массы. При этом из 100 г раствора ЖАКУ-1 выпадает до 30 г тетрагидрата нитрата кальция, т.е. до 45-50% от исходного количества нитрата кальция из ЖАКУ-1.

Плотность упаренных растворов лежит в пределах 1,393-1,647 г/см³. С увеличением температуры плотность растворов снижается. При увеличении температуры на 10 °С с 60 до 70 °С плотность в среднем снижается на 0,62%. Вязкость упаренных растворов лежит в пределах 0,92-2,37 мПа·с. С увеличением температуры вязкость растворов также снижается. При увеличении температуры на 10 °С с 60 до 70 °С вязкость в среднем снижается на 13,25 %. Плотность ЖАКУ-2 лежит в пределах 1,544-1,615 г/см³. С увеличением температуры плотность растворов снижается. При увеличении температуры на 10 °С с 20 до 30 °С плотность в среднем снижается на 0,33 %, Вязкость упаренных растворов лежит в пределах 2,55-4,73 мПа·с. С увеличением температуры вязкость растворов также снижается. При увеличении температуры на 10 °С с 20 до 30 °С вязкость в среднем снижается на 17,08 %, В результате разложения пыли клинкерообжигательных печей азотной кислотой, аммонизации, упаривания и отделения тетрагидрата нитрата кальция образуется раствор следующего солевого состава, масс. %: KNO₃ – 4,59; NaNO₃ – 6,18; Ca(NO₃)₂ – 47,11; Fe(NO₃)₃ – 0,15; Al(NO₃)₃ – 0,58; NH₄NO₃ – 8,57. Полученный раствор можно непосредственно использовать в качестве жидкого азотно-кальциевого удобрения ЖАКУ-2 (которое содержит: N – 12,70 %; CaO – 16,09 %; K₂O – 2,14 %).

Имеющиеся исследования и опыт практического освоения производства нитрокальцийфосфатного удобрения (НКФУ), в составе которого присутствует нитрат кальция, позволили предположить возможность создания гранулированного удобрения на основе ЖАКУ-1 и ЖАКУ-2 путем упарки последних до влажности не более 15 % В результате упаривания и сушки ЖАКУ-1 состава, масс. %: KNO₃ – 2,14; NaNO₃ – 2,88; Ca(NO₃)₂ – 41,83; Fe(NO₃)₃ – 0,07; Al(NO₃)₃ – 0,27; NH₄NO₃ – 4,00 было получено гранулированное азотно-кальциевое удобрение ГАКУ-1 состава, масс. %: KNO₃ – 4,11; NaNO₃ – 5,52; Ca(NO₃)₂ – 80,14; Fe(NO₃)₃ – 0,14; Al(NO₃)₃ – 0,52; NH₄NO₃ – 7,66. Если говорить о питательных элементах, то ГАКУ-1 содержит, масс. %: N – 21,02; CaO – 27,36; K₂O – 1,91.

В результате упаривания и сушки ЖАКУ-2 состава, масс. %: KNO₃ – 4,59; NaNO₃ – 6,18; Ca(NO₃)₂ – 47,11; Fe(NO₃)₃ – 0,15; Al(NO₃)₃ – 0,58; NH₄NO₃ – 8,57 было получено гранулированное азотно-кальциевое удобрение ГАКУ-2 состава, масс. %: KNO₃ – 6,71; NaNO₃ – 9,04; Ca(NO₃)₂ – 68,87; Fe(NO₃)₃ – 0,22; Al(NO₃)₃ – 0,85; NH₄NO₃ – 12,53. Если говорить о питательных элементах, то ГАКУ-2 содержит, масс. %: N – 18,57; CaO – 23,52; K₂O – 3,13.

Одним из параметров, характеризующих физические свойства удобрения, является его плотность и прочность гранул. В табл. 8 приведены данные по плотности и прочности гранул ГАКУ.

Таблица 8

Физические свойства гранул ГАКУ

Показатели	Единица измерения	ГАКУ-1	ГАКУ-2
Плотность гранул	г/см ³	1,825	1,811
Прочность гранул	МПа	7,86	6,98

Затем нейтрализованная пульпа самотеком поступает в центрифугу (поз. 8), где происходит разделение пульпы на жидкую и твердую фазы. Жидкая фаза самотеком поступает в сборник нейтрализованной азотнокислотной вытяжки (поз. 9). Твердая фаза, представляющая собой нерастворимый остаток пыли клинкерообжигательных печей, направляется в отвал. Из сборника (поз. 9) полученная нейтрализованная вытяжка пыли направляется в качестве жидкого азотно-кальциевого удобрения (ЖАКУ-1) потребителю или на переработку.

Дальнейшая переработка ЖАКУ-1 заключается в удалении части нитрата кальция или упаривании с получением гранулированного продукта.

Упарка ЖАКУ-1 происходит в барботажно-выпарном аппарате (БВУ) (поз. 12), куда ЖАКУ-1 направляется насосом (поз. 10). После упарки ЖАКУ-1 направляется в барабанный гранулятор-сушилку (БГС) (поз. 13), где происходит сушка пульпы и образование гранул, которые направляются на классификацию. При этом получается гранулированное азотно-кальциевое удобрение ГАКУ-1.

В том случае, если необходимо снизить содержание нитрата кальция в продукте, ЖАКУ-1 после упарки в БВУ (поз. 12) направляется на охлаждение в кристаллизатор (поз. 14), где образуются кристаллы нитрата кальция, которые отделяются на ленточном вакуум-фильтре (поз. 15). После отделения кристаллов жидкая фаза направляется потребителю в качестве жидкого азотно-кальциевого удобрения ЖАКУ-2 или направляется на дальнейшую переработку.

Кристаллы нитрата кальция промываются водой или азотной кислотой и направляются потребителю. Промывные воды возвращаются на стадию разложения в реактор (поз. 4). В случае необходимости получения удобрительного нитрата кальция стадию промывки можно исключить.

Дальнейшая переработка ЖАКУ-2 заключается в его подаче на БГС (поз. 16), где происходит сушка и грануляция продукта с получением гранулированного азотно-кальциевого удобрения ГАКУ-2, который направляются на классификацию, дробление, и затарку.

Таким образом, представленная технологическая схема позволяет получить пять видов удобрений, отличающихся по соотношению и содержанию питательных элементов.

При производстве 1 т ЖАКУ-2 дополнительно образуется 0,720 т $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (или 0,085 т 100 %-ного N), а при производстве 1 т ГАКУ-2 дополнительно образуется 0,835 т $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (или 0,099 т 100 %-ного N). 2. При производстве 1 т 100 %-ного N в ЖАКУ-2 образуется 0,680 т 100 %-ного N в виде $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а при производстве 1 т 100 %-ного N в ГАКУ-2 образуется 0,535 т 100 %-ного N в виде $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, положительный экономический эффект при выпуске 1 т 100 %-ного N в азотно-кальциевом удобрении по сравнению с аммиачной селитрой: для ЖАКУ-1 – 176106, ГАКУ-1 – 284531, ГАКУ-2 и нитрата кальция – 132684 сум. При производстве 1 т 100 %-ного N в ЖАКУ-2 и нитрате кальция экономический эффект при 10 %-ной рентабельности производства составит 68375 сум.

Выпущенные опытные образцы жидких и гранулированных азотно-кальциевых удобрений были переданы для агрохимических испытаний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведено исследование образцов пыли клинкерообжигательных печей, отобранных с двух цементных заводов: Бекабадского и Ахангаранского с применением химических и физико-химических методов исследования.

2. Исследован процесс разложения пыли клинкерообжигательных печей азотной кислотой. Оптимальными условиями процесса разложения пыли клинкерообжигательных печей азотной кислотой следует считать следующие: норма азотной кислоты – 100 - 110 %, температура процесса разложения – 30 - 40 °С, продолжительность реакции – 25 - 30 мин, концентрация азотной кислоты – 55 - 60 %. При этом степень перехода K_2O ; Na_2O ; CaO ; Fe_2O_3 и Al_2O_3 в раствор составит 94,6 - 95,3; 97,1 - 97,2; 95,0 - 95,2; 52,3 - 52,4; 28,5 - 32,1 %, соответственно.

3. Детально исследован процесс отделения нерастворимого остатка от азотно-кислотной вытяжки путем фильтрации, отстаивания и центрифугирования. Скорость фильтрации пульпы по раствору составляет 74,0-90,0 кг/м²·ч и по сухому остатку 30,0-32,5 кг/м²·ч. Исследование процесса отстаивания пульпы показало, что степень осветления при 40 °С за 10 суток не превышает 11,52 %. При осветлении пульпы путем центрифугирования установлено, что степень осветления за 15 минут достигает 87-91 %.

4. Исследование процесса нейтрализации азотнокислотной вытяжки показало, что при увеличении pH до 4 около 70-80 % железа и 45-65 % алюминия переходят в осадок. Практически полностью соединения железа и алюминия переходят в осадок при pH 6-7.

5. Изучение свойств полученных азотно-кальциевых удобрений показало, что они обладают реологическими свойствами, обеспечивающими хорошую транспортабельность и вносимость удобрений.

6. В результате разложения пыли клинкерообжигательных печей азотной кислотой (норма азотной кислоты – 105 %, концентрация азотной кислоты – 57,5 %, температура процесса 50 °С, продолжительность процесса – 30 мин), аммонизации (до pH = 6,0) и отделения нерастворимого осадка образуется раствор следующего солевого состава, масс. %: KNO_3 – 2,14; $NaNO_3$ – 2,88; $Ca(NO_3)_2$ – 41,83; $Fe(NO_3)_3$ – 0,07; $Al(NO_3)_3$ – 0,27; NH_4NO_3 – 4,00. Полученный раствор можно непосредственно использовать в качестве жидкого азотно-кальциевого удобрения ЖАКУ-1 (которое содержит: N – 10,97 %; CaO – 14,28 %; K_2O – 1,0 %).

7. Исследован процесс концентрирования ЖАКУ-1. Показано, что пределом упарки ЖАКУ-1 следует считать упарку до 75 % от первоначальной массы. При этом из 100 г раствора ЖАКУ-1 выпадает до 30 г тетрагидрата нитрата кальция, т.е. до 45-50 % от исходного количества нитрата кальция, присутствовавшего в удобрении.

В результате разложения пыли клинкерообжигательных печей азотной кислотой, аммонизации, упаривания и отделения тетрагидрата нитрата кальция образуется раствор следующего солевого состава, масс. %: KNO_3 – 4,59; $NaNO_3$ – 6,18; $Ca(NO_3)_2$ – 47,11; $Fe(NO_3)_3$ – 0,15; $Al(NO_3)_3$ – 0,58; NH_4NO_3 – 8,57.

Полученный раствор можно непосредственно использовать в качестве жидкого азотно-кальциевого удобрения ЖАКУ-2 (которое содержит: N – 12,70 %; CaO – 16,09 %; K₂O – 2,14 %).

8. В результате упаривания и сушки ЖАКУ-1 было получено гранулированное азотно-кальциевое удобрение ГАКУ-1 состава, масс. %: KNO₃ – 4,11; NaNO₃ – 5,52; Ca(NO₃)₂ – 80,14; Fe(NO₃)₃ – 0,14; Al(NO₃)₃ – 0,52; NH₄NO₃ – 7,66 (содержащее, масс. %: N – 21,02; CaO – 27,36; K₂O – 1,91).

В результате упаривания и сушки ЖАКУ-2 было получено гранулированное азотно-кальциевое удобрение ГАКУ-2 состава, масс. %: KNO₃ – 6,71; NaNO₃ – 9,04; Ca(NO₃)₂ – 68,87; Fe(NO₃)₃ – 0,22; Al(NO₃)₃ – 0,85; NH₄NO₃ – 12,53 (содержащее, масс. %: N – 18,57; CaO – 23,52; K₂O – 3,13).

9. На основе данных, полученных на модельной установке, разработан регламент по производству азотно-кальциевых удобрений из пыли клинкерообжигательных печей.

10. Проведены предварительные технико-экономические расчеты, которые показали, что положительный экономический эффект при 20 %-ной рентабельности и выпуске 1 т 100 %-ного N в азотно-кальциевом удобрении по сравнению с аммиачной селитрой составляет: для ЖАКУ-1 – 176106, ГАКУ-1 – 284531, ГАКУ-2 и нитрата кальция – 132684 сум. При производстве 1 т 100 %-ного N в ЖАКУ-2 и нитрате кальция экономический эффект при 10 %-ной рентабельности производства составит 68375 сум. При этом не учитывалась стоимость калия, входящего в состав азотно-кальциевых удобрений.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ:

1. Хидирова Ю.Х., Бардин С.В., Гиниятуллина Р.И., Синельникова Ю.В., Мирзакулов Х.Ч. О влиянии нормы азотной кислоты на разложение цементной пыли при получении азотно-кальциевых удобрений / Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук: Республиканский межвузовский сборник научных трудов. – Ташкент (Узбекистан), 2009. – С. 43-45
2. Хидирова Ю.Х., Бардин С.В., Гиниятуллина Р.И., Синельникова Ю.В., Мирмусаева К.С., Мирзакулов Х.Ч. Разработка технологии утилизации цементной пыли с получением жидких азотно-кальциевых удобрений / Сотрудничество для решения проблемы отходов: Материалы VI международной конференции. – 8-9 апреля 2009. – Харьков (Украина), 2009. – С. 97-99.
3. Хидирова Ю.Х., Бардин С.В., Гиниятуллина Р.И., Джураева Г.Х., Мирзакулов Х.Ч. О влиянии температуры на процесс разложения цементной пыли азотной кислотой при получении азотно-кальциевых удобрений / Актуальные проблемы химической технологии нефтегазовой промышленности: Материалы республиканской научно-практической конференции. – 24-25 апреля, 2009. – Карши (Узбекистан), 2009. – С. 103-104.
4. Хидирова Ю.Х., Бардин С.В., Гиниятуллина Р.И., Джураева Г.Х., Мирзакулов Х.Ч. Влияние продолжительности процесса на разложение

цементной пыли азотной кислотой / Актуальные проблемы химической технологии нефтегазовой промышленности: Материалы республиканской научно-практической конференции. – 24-25 апреля, 2009. – Карши (Узбекистан), 2009. – С. 105-107.

5. Хидирова Ю.Х., Бардин С.В., Мирзакулов Х.Ч. Изучение процесса отделения нерастворимого остатка, образующегося при разложении цементной пыли азотной кислотой / Актуальные проблемы естественных и гуманитарных наук. – Москва (Россия), 2009. – № 5. – С. 57-60.

6. Хидирова Ю.Х., Гиниятуллина Р.И., Мирзакулов Х.Ч. Влияние концентрации азотной кислоты на процесс разложения цементной пыли / Кимёнинг долзарб муаммолари: Сборник трудов республиканской научно-практической конференции. – 6-7 ноября, 2009. – Ташкент, 2009. – С. 31-32

7. Хидирова Ю.Х., Гиниятуллина Р.И., Мирзакулов Х.Ч. Отделение центрифугированием нерастворимого остатка при азотнокислотной переработке цементной пыли / Кимёнинг долзарб муаммолари: Сборник трудов республиканской научно-практической конференции. – 6-7 ноября, 2009. – Ташкент, 2009. – С. 32-33.

8. Хидирова Ю.Х., Гиниятуллина Р.И., Мирзакулов Х.Ч., Хужамкулов С.З. Получение комплексных азотно-кальциевых удобрений из цементной пыли / Актуальные проблемы аналитической химии: Сборник трудов III Республиканской научно-практической конференции, посвященной 80-летию академика Ганиева А.Г. – 21-23 апреля, 2010. – Термез (Узбекистан), 2010. – С. 230-231.

9. Хидирова Ю.Х., Гиниятуллина Р.И., Мирзакулов Х.Ч. Изучение процесса нейтрализации азотнокислотной вытяжки цементной пыли аммиаком / Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития: Сборник трудов Международной научно-технической конференции. – 12-14 мая, 2010. – Навои (Узбекистан), 2010. – С. 372-373.

10. Хидирова Ю.Х., Бардин С.В., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процесса разложения цементной пыли азотной кислотой / Химия и химическая технология. – 2010. – № 4. – С. 13-16.

11. Хидирова Ю.Х., Бардин С.В., Гиниятуллина Р.И., Мирзакулов Х.Ч. Нейтрализация азотнокислотной вытяжки цементной пыли и получение жидкого азотно-кальциевого удобрения / Химическая технология. Контроль и управления. – 2010. – № 6. – С.

12. Хидирова Ю.Х., Бардин С.В., Гиниятуллина Р.И., Мирзакулов Х.Ч. Разработка технологии жидких и гранулированных азотно-кальциевых удобрений из цементной пыли / Химическая технология. Контроль и управления. – 2010. – № 6. – С.

13. Хидирова Ю.Х., Бардин С.В., Мирзакулов Х.Ч. Отделение нерастворимого остатка из пульпы после азотнокислотного разложения цементной пыли / Отделение нерастворимого остатка из пульпы после азотнокислотного разложения цементной пыли / Химия и химическая технология. – 2011. – № 1. – С.

Техника фанлари номзоди илмий даражасига талабгор Хидирова Юлдуз Хўжаназаровнанинг 05.17.01 – ноорганик моддалар технологияси ихтисослиги бўйича «Цемент ишлаб чиқариш корхоналарининг клинкер куйдириш ўчоқлари чанглари асосида комплексли ўғитлар олиш технологиясини ишлаб чиқиш» мавзусидаги диссертациясининг

РЕЗЮМЕСИ

Таянч сўзлар: Клинкер куйдириш ўчоқларидаги чанг, нитрат кислотаси, аммиак, нордон ва аммонизацияланган қуйқа, эритма, центрифугирлаш, ажратиш, шлам, буғлатиш, кристалланиш, реологик хусусиятлари, донадорлаштириш, куритиш.

Тадқиқот объектлари: Клинкер куйдириш ўчоқлари чанглари, нитрат кислота, суюқ ва донадорланган азот-кальцийли ўғитлар, газсимон аммиак.

Ишнинг мақсади: Клинкер куйдириш ўчоқлари чанглари қайта ишлаб суюқ ва донадорланган азот-кальцийли ўғитлар ишлаб чиқаришнинг мақбул омилларини ўрнатиш билан самарадор технологиясини яратиш, ва физик-кимёвий асослаш.

Тадқиқот методлари: Кимёвий, рентгенофаза, ИК-спектроскопик ва спектрал.

Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги: Клинкер куйдириш ўчоқлари чанглари нитрат кислотаси билан парчалашда технологик параметрларнинг таъсир қонунияти ўрнатилган, кальций нитрат асосида суюқ ва донадорланган азот-кальцийли ўғитлар олишнинг мақбул технологик параметрлари аниқланган ва физик-кимёвий усулларни қўллаган ҳолда ишлаб чиқаришнинг самарадор технологияси ишлаб чиқарилган, ҳосил бўлувчи шлам таркиби ҳақида маълумотлар олинган ва уларни утилизация қилиш йўллари танланди.

Амалий аҳамияти: Бажарилган илмий тадқиқот натижалари клинкер куйдириш ўчоқлари чанглари қайта ишлаб, қўшимча озуқа моддалари калий ва микроэлементлар сақловчи суюқ ва донадорланган азот-кальцийли ўғитлар олиш технологиясини яратиш учун илмий асос бўлди.

Татбиқ этиш даражаси ва иқтисодий самарадорлиги: Таклиф этилаётган технология “Аммофос-Максам” ОАЖ модель ускунасида синовдан ўтган, суюқ ва донадорланган ўғитларнинг тажриба намунаси ишлаб чиқарилди. Олинган маълумотлар асосида принципиал технологик схема ва технологик регламентлар яратилди. Иқтисодий самара 1т 100% N сақловчи азот-кальцийли ўғит ишлаб чиқариш учун аммиакли силетраси билан таққослаганда қуйидагича бўлди: САКЎ-1-176100; ДАКЎ-1-284531; САКЎ-2-68375; ДАКЎ-2-132684 сўм.

Қўлланиш соҳаси: кимё саноати, халқ хўжалиги.

РЕЗЮМЕ

диссертации Хидировой Юлдуз Хужаназаровны на тему: **«Разработка технологии получения комплексных удобрений на основе пыли клинкерообжигательных печей цементного производства»** на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ

Ключевые слова: пыль клинкерообжигательных печей, азотная кислота, аммиак, кислые и аммонизированные пульпы, плавы, центрифугирование, отделение, шлам, упарка, кристаллизация, реологические свойства, грануляция, сушка.

Объекты исследования: пыль клинкерообжигательных печей, азотная кислота, жидкие и гранулированные азотно-кальциевые удобрения, газообразный аммиак.

Цель работы: физико-химическое обоснование и разработка эффективной технологии переработки пыли клинкерообжигательных печей с получением жидких и гранулированных азотно-кальциевых удобрений с установлением оптимальных параметров производства.

Методы исследования: химический, рентгенофазовый, ИК-спектроскопический, спектральный.

Полученные результаты и их новизна: установлены закономерности влияния технологических параметров на процесс разложения пыли клинкерообжигательных печей азотной кислотой, выявлены оптимальные технологические параметры получения жидких и гранулированных азотнокальциевых удобрений и разработана эффективная технология их производства, с привлечением физико-химических методов получены сведения о составе образующихся шламов и указаны пути их утилизации.

Практическая значимость: результаты выполненных исследований стали научной основой для создания технологии переработки пыли клинкерообжигательных печей с получением жидких и гранулированных азотно-кальциевых удобрений, содержащих дополнительно микроэлементы.

Степень внедрения и экономическая эффективность: предложенные технологии апробированы на модельной установке ОАО «Аmmofos-Махам». Нарботаны опытные партии жидких и гранулированных удобрений. Полученные данные легли в основу создания принципиальных технологических схем и технологических регламентов. Экономический эффект от производства 1 т 100%-ного N в азотно-кальциевых удобрениях по сравнению с аммиачной селитрой составляет: для ЖАКУ-1 – 176100; ГАКУ-1 – 284531; ЖАКУ-2 – 68375; ГАКУ-2 – 132684 сум.

Область применения: Химическая промышленность и сельское хозяйство.

RESUME

Thesis of Yulduz Khujanazarovna Khidirova on the scientific degree competition of the doctor of philosophy in technical sciences, on specialty 05.17.01 – technology of inorganic compounds, subject: **“Development of technology for production of complex fertilizers based on cement clinker burning furnace dust”**

Key words: cement clinker burning furnace dust, nitric acid, ammonia, acid and ammoniated pulps, melts, centrifugation, separation, sludge, concentration, crystallization, rheological properties, granulation, drying.

Subjects of research: clinker burning furnace dust, nitric acid, liquid and granular nitrogen-calcium fertilizer, gaseous ammonia.

Purpose of work: physicochemical substantiation and development an effective technology for the processing of clinker burning furnace dust to liquid and granular nitrogen-calcium fertilizers with the establishment of optimal production parameters.

Methods of research: chemical, X-ray, IR-spectroscopy, spectral.

The results obtained and their novelty: the regularities of the process parameters influence on decomposition of clinker burning furnace dust with nitric acid, were identified optimal technological parameters of liquid and granular fertilizers production and was developed an effective technology for their production, with the involvement of physico-chemical methods of was obtained data about composition of generated sludges and marked ways of their recycling.

Practical value: the results of the investigations have become a scientific basis for the creation of technology for the processing of clinker burning furnace dust to liquid and granular nitrogen-calcium fertilizer containing microelements.

Degree of embed and economic effectively: proposed technology has been tested on «Ammofos-Maxam» model set. Experimental batches of liquid and granular fertilizers were produced. The obtained data led to the establishment in principle of the technological scheme and production schedules. The economic effect of production of 1 ton of 100% N in nitrogen-calcium fertilizer in comparison with ammonium nitrate: for LACF-1 – 176100; GACF-1 – 284531; LACF-2 – 68375; GACF-2 – 132684 sum.

Field of application: chemical industry and agriculture.