

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 661.632.14+661.632.17

На правах рукописи

ХАЛМУМИНОВ САФАР АБРИЕВИЧ

**ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКИХ УГЛЕАММОНИЙНЫХ И
АЗОТНО-КАЛЬЦИЕВЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ
ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ АЗОТНОТУКОВЫХ ПРОИЗВОДСТВ**

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 – 2012

Работа выполнена на кафедре «Химическая технология неорганических веществ» Ташкентского химико-технологического института и государственном институте «Узтяжнефтегазхимпроект».

Научный руководитель: Доктор технических наук, профессор
Мирзакулов Холтура Чориевич

Официальные оппоненты: Доктор технических наук, профессор,
заслуженный рационализатор и
изобретатель Республики Узбекистан,
Намазов Шафоат Саттарович.

Кандидат технических наук, доцент
Линкеевич Владимир Антонович

Ведущая организация: ОАО «Maxam-Chirchik»

Защита состоится «__» _____ 2012 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 «__» _____ 2012 г.

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

Ибрагимова М.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность работы. В своих книгах Президент Республики Узбекистан Ислам Каримов убедительно показывает возможности Республики в преодолении кризиса за счет широкого внедрения инновационных технологий, модернизации и интенсификации существующего оборудования, а также организации производств новых видов продукции из местных сырьевых материалов. Производство химической промышленности должно основываться на выпуске экологически чистой и безопасной продукции.

По производству и потреблению минеральных удобрений Узбекистан находится в одном ряду с самыми передовыми странами мира. При применении азотных удобрений в гранулированном виде под сельскохозяйственные культуры коэффициент полезного действия составляет 35-40 %, остальная часть азота теряется в результате вымывания и жизнедеятельности почвенных микроорганизмов. Важным резервом, позволяющим повысить коэффициент полезного действия удобрений, является выпуск жидких азотных удобрений. С другой стороны, на химических предприятиях Республики имеется множество не используемых вторичных источников сырья (отходов) пригодных для получения жидких азотных удобрений. На азотно-туковых заводах в большом количестве выбрасывается в атмосферу экспанзерный газ (более 500 тыс. т в год в 100% исчисление на CO_2), основным компонентом которого является углекислый газ, выбросы которого ещё более усиливают «парниковый эффект», а также некондиционная часть азотных удобрений, кубовые остатка моноэтаноламина (МЭА), растворы медноаммиачной очистки (МАО) и большое количество кальцийсодержащих шламов цехов водоподготовки.

Вовлечение вышеуказанного вторичного сырья в производство жидких азотных удобрений позволит сократить ненужные выбросы в атмосферу, утилизировать промышленные кальцийсодержащие отходы, с высвобождением занятых под ними полезных площадей, улучшить санитарно-гигиеническую обстановку на прилегающей территории и за её пределами, обеспечить сельское хозяйство дешевыми, экологически чистыми, жидкими углеаммонийными удобрениями (ЖУАУ) и жидкими азотно-кальциевыми удобрениями (ЖАКУ), обладающими высоким коэффициентом полезного действия, агрохимически более эффективными и так необходимыми для засоленных почв.

Таким образом, исследования направленные на разработку ресурсо- и энергосберегающей технологии ЖУАУ и ЖАКУ на основе вторичных источников сырья азотнотуковых производств будут весьма востребованы и актуальны в плане экологической, социальной и экономической точек зрения.

Степень изученности проблемы. В научной литературе недостаточно сведений о разработке технологии, составе и свойствах ЖУАУ и ЖАКУ с использованием экспанзерного газа, кальцийсодержащих шламов,

некондиционной части аммиачной селитры, карбамида, кубовых остатков МЭА, растворов МАО и фосфата моноэтоноламина (ФМЭА), недостаточно также сведений по стабилизации углеаммонийных солей (УАС) с использованием органических кислот и отходов нефтеперегонки. Для получения различных марок ЖУАУ и ЖАКУ с хорошими физико-химическими свойствами и улучшенными составами, минимальными расходами сырья и энергоресурсов целесообразно провести более глубокие исследования. Результаты технологических разработок ЖУАУ и ЖАКУ носят разрозненный характер и не позволяют создать их производства с использованием различных видов отходов азототуковых производств. Процессы вовлечения экспанзерного газа и кальцийсодержащих отходов в производство жидких азотных удобрений совершенно не изучены.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с инновационным проектом № ИДВ 1/8 от 1 апреля 2007 года с Центром по науке и технике при Ферганском областном хокимияте и по договору № 18-05/ 920 от 29 мая 2007 года с ОАО «Fargonaazot» по теме «Опытно-промышленное освоение производства жидкого углеаммонийного удобрения и разработка рекомендаций по применению в сельском хозяйстве» на 2007г., а также по контракту № 09/2 от 4 марта 2008 года с Государственным комитетом по охране природы Республики Узбекистан по теме «Разработка технологии получения жидкого азотно-кальциевого удобрения из промышленных кальцийсодержащих отходов» на 2008-2009г.

Цель исследования: физико-химическое обоснование и разработка технологии ЖУАУ и ЖАКУ с использованием вторичного сырья - отходов азототуковых предприятий с установлением оптимальных параметров производства.

Задачи исследования. Из указанной цели исследований вытекает необходимость решения следующих задач:

- проведение литературного обзора и патентного поиска в области производства и применения ЖУАУ и ЖАКУ;
- изучение процесса получения ЖУАУ и УАС в широком интервале соотношений $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ с использованием экспанзерного газа;
- исследование процессов получения ЖУАУ с введением в их состав карбамида, аммиачной селитры, кубовых остатков МЭА, растворов МАО и ФМЭА;
- изучение процесса получения ЖУКУ в широком интервале соотношений $\text{N}:\text{CaO}$ с использованием шлама водоочистки;
- исследование реологических свойств ЖУАУ и ЖАКУ в широком интервале температур и соотношений $\text{NH}_3:\text{CO}_2$, $\text{N}:\text{CaO}$;
- исследование состава и свойств ЖУАУ и ЖАКУ с использованием химических, физико-химических и физических методов;
- изучение процесса стабилизации УАС;

– разработка технологии ЖУАУ и ЖАКУ, а также путей стабилизации УАС;

– оценка агрохимической эффективности и экономической целесообразности производства разработанных видов жидких удобрений.

Объект и предмет исследования. Объектами исследования являются азотная кислота, газообразный и водные растворы аммиака, экспанзерные газы, кальцийсодержащие шламы водоочистки, кислые и аммонизированные растворы, ЖУАУ, ЖАКУ, УАС. Предметом исследований являются технологии ЖУАУ и ЖАКУ из отходов азототуковых производств – экспанзерного газа и кальцийсодержащих шламов с использованием аммиачной селитры, карбамида, кубовых остатков МЭА, растворов медноаммиачной очистки и ФМЭА, позволяющие обеспечить сельское хозяйство республики дешевыми, высокоэффективными и экологически чистыми удобрениями, а также методов стабилизации УАС.

При выполнении работы применялись химический, физико-химический, визуально-политермический и рентгенографический методы исследования.

Основные положения, выносимые на защиту.

– найденные оптимальные условия поглощения экспанзерного газа растворами аммиака, выявленные соотношения между ЖУАУ и вводимыми добавками аммиачной селитры, карбамида, кубовых остатков МЭА, растворов МАО и ФМЭА с целью снижения температуры кристаллизации, повышения содержания азота и агрохимической эффективности;

– найденные оптимальные условия разложения кальцийсодержащего шлама концентрированной азотной кислотой, отделения нерастворимого остатка, аммонизации кислой пульпы, выявленные соотношения между ЖАКУ и различными вводимыми добавками;

– оптимальные параметры получения ЖУАУ и ЖАКУ с регулируемыми параметрами содержания азота, температуры кристаллизации и способы стабилизации УАС.

Научная новизна. Установлены закономерности влияния технологических параметров на процесс абсорбции диоксида углерода водными растворами аммиака, добавок аммиачной селитры и карбамида на степень поглощения диоксида углерода и давление насыщенных паров диоксида углерода и аммиака, а также влияние различных добавок на состав и свойства готового продукта.

Выявлены закономерности влияния технологических параметров на процесс разложения кальцийсодержащего шлама растворами азотной кислоты, степень перехода компонентов в раствор и состав образующегося осадка, процесс нейтрализации азотно-кислотной вытяжки газообразным аммиаком, а также влияние добавок аммиачной селитры и карбамида на состав и свойства готового продукта.

Установлено зависимости реологических свойств ЖУАУ и ЖАКУ в зависимости от состава и температуры. Выявлены условия стабилизации

УАС. Разработаны технологии ЖУАУ и ЖАКУ на основе отходов азотно-туковых производств.

Научная и практическая значимость результатов исследований. Разработана технология ЖУАУ путем поглощения водными растворами аммиака экспанзерного газа с последующим введением в состав ЖУАУ различных добавок, а также изучены условия стабилизации УАС и подобраны дисперганты. Разработана технология ЖАКУ путем разложения кальцийсодержащего шлама азотной кислотой, отделением неразложившегося остатка с последующей аммонизацией и введением аммиачной селитры и карбамида. Предложенные технологии апробированы на модельных установках, наработаны опытные партии ЖУАУ и ЖАКУ. Экономический эффект от 1 т 100%-ного N, по сравнению с аммиачной селитрой, составляет для ЖУАУ 61,13-137,14 тыс. сум и для ЖАКУ 133,67 – 187,98 тыс. сум в зависимости от марки удобрения.

Реализация результатов. На опытной установке ОАО «Fargonaazot» в опытно-производственных условиях была отработана технология ЖУАУ и ЖАКУ и наработаны опытные партии удобрений. Полученные данные легли в основу технологических схем, материальных балансов, технологических регламентов, технико-экономических расчетов и исходных данных для проектирования.

Апробация работы. Основные положения диссертации представлены на: Республиканской научно-технической конференции «Технологии переработки местного сырья и продуктов», (Ташкент, 2007); научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, докторантов, аспирантов, научных сотрудников, магистрантов и студентов ТХТИ «Умидли кимёгарлар - 2008», (Ташкент, 2008); VII-Республиканской научно-технической конференции молодых химиков «Проблемы предмета биоорганической химии», (Наманган, 2011), семинаре Специализированного совета Д.015.13.01 при институте общей и неорганической химии АН РУз (28 декабря 2011 г.).

Опубликованность результатов. По результатам работ опубликованы: 4 журнальные статьи, 7 статей в сборниках научных трудов и материалах конференций.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка использованной литературы и приложения. Работа изложена на 173 страницах компьютерного текста, включает 32 рисунка и 40 таблиц. Список использованной литературы состоит из 164 наименований.

Автор выражает огромную благодарность д.т.н., профессору ТХТИ Эркаеву А.У. и к.т.н., доценту ТерГУ Хужамкулову С.З. за ценные советы при выполнении настоящей диссертационной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

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

Первая глава представляет собой обзор литературы по состоянию изученности вопросов получения ЖУАУ, УАС и ЖАКУ, их роли в сельском хозяйстве, приведены сведения по растворимости компонентов жидких азотных удобрений. На основе проведенного анализа литературных данных сформулированы задачи исследований.

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

Третья глава посвящена исследованию процесса получения ЖУАУ с использованием различных концентраций растворов водного аммиака и экспанзерного газа, введению различных добавок азототуковых производств, физиологически активных веществ. Изучены процессы карбонизации 23, 25 и 27%-ных растворов аммиака в зависимости от температуры, степени карбонизации и мольного соотношения $\text{NH}_3:\text{CO}_2$.

Результаты экспериментальных данных по влиянию мольного соотношения аммиака к диоксиду углерода, степени карбонизации и концентрации аммиачной воды на состав и свойства ЖУАУ представлены в таблице 1, из которой следует, что при карбонизации 23, 25 и 27%-ного водного аммиака уменьшение мольного соотношения аммиака к диоксиду углерода приводит к снижению содержания свободного аммиака. Наименьшее количество свободного аммиака содержится при мольном соотношении $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ (2,20-2,26):1,0. С дальнейшим уменьшением мольного соотношения $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ наблюдается увеличение содержания свободного аммиака до 3,23-6,13%. Аналогичная закономерность наблюдается и в отношении содержания УАС.

Содержание азота в азотных удобрениях, в том числе и в жидких, является очень важным показателем его качества. Из приведенных в таблице 1 данных следует, что с увеличением концентрации карбонизируемой аммиачной воды, степени карбонизации и уменьшением мольного соотношения аммиака к диоксиду углерода содержание общего азота в ЖУАУ постоянно снижается. Максимальное содержание связанного азота в ЖУАУ наблюдается в случае карбонизации 23-27 %-ной аммиачной воды при мольном соотношении $\text{NH}_3:\text{CO}_2 = (2,16-2,26):1$.

В таблице 1 также представлены данные по влиянию основных технологических факторов на температуру кристаллизации полученных ЖУАУ. Данные показывают, что с уменьшением мольного соотношения аммиака к диоксиду углерода, увеличением степени карбонизации, концентрации аммиачной воды и снижением содержания общего азота температура кристаллизации ЖУАУ повышается с 0 до 60⁰С.

Таблица 1

Влияние соотношения $\text{NH}_3:\text{CO}_2$, степени карбонизации и концентрации аммиачной воды на состав и свойства ЖУАУ.

№ п/п	Соотношение NH ₃ :CO ₂	Степень карбонизации, %	Содержание компонентов			N, %	t кр, °C
			NH ₃	(NH ₄) ₂ CO ₃ + NH ₄ HCO ₃	H ₂ O		
Карбонизация 23 %-ного аммиака							
1.	3,98:1,0	50,20	8,20	8,28	83,52	16,48	0,0
2.	2,67:1,0	74,25	3,91	11,58	84,51	15,49	10,0
3.	2,26:1,0	88,23	1,67	13,24	85,00	15,00	15,0
4.	2,11:1,0	94,76	5,44	9,33	85,23	14,78	20,0
5.	1,69:1,0	118,04	5,75	8,27	85,98	14,02	50,0
Карбонизация 25 %-ного аммиака							
6.	5,17:1,0	38,99	11,16	7,13	81,71	18,29	0,0
7.	3,13:1,0	64,21	6,10	10,95	82,95	17,05	10,0
8.	2,20:1,0	99,78	1,47	14,44	84,09	15,91	20,0
9.	2,01:1,0	104,20	5,21	11,67	83,22	15,45	30,0
10.	1,84:1,0	108,60	4,20	10,03	85,77	15,28	40,0
11.	1,69:1,0	117,83	6,13	8,78	85,09	14,91	55,0
Карбонизация 27 %-ного аммиака							
12.	6,89:1,0	29,00	14,34	5,85	79,81	20,19	0,0
13.	3,55:1,0	56,14	8,15	10,44	81,41	18,59	10,0
14.	2,47:1,0	80,72	3,34	14,00	82,66	17,34	20,0
15.	2,16:1,0	92,37	1,29	15,53	83,18	16,81	30,0
16.	2,05:1,0	96,42	5,94	12,05	82,01	17,98	30,0
17.	1,89:1,0	104,78	4,91	12,81	82,28	17,72	40,0
18.	1,67:1,0	119,18	3,23	14,05	82,72	17,28	60,0

На основе проведенных экспериментов выбраны пять оптимальных составов ЖУАУ с температурой кристаллизации от 10 до 25 °C. Однако эти составы не приемлемы для хранения и применения в зимнее время. В связи с этим были проведены дальнейшие исследования, направленные на снижение температуры кристаллизации и давления насыщенных паров, увеличение содержания азота. Введение в состав ЖУАУ карбамида и аммиачной селитры позволяет увеличить содержание азота в удобрении. В таблице 2 приведены составы ЖУАУ с добавкой карбамида.

Таблица 2

Составы и некоторые физико-химические свойства ЖУАУ с добавкой карбамида.

Насыщенный раствор, %						N _{общ.} , %	t _{крист.} , °C	Общее давление паров, мм.рт.ст.		
NH ₃ общ.	CO ₂	CO(NH ₂) ₂	NH ₃ своб.	(NH ₄) ₂ CO ₃	d ₂₀ °C			20°C	35°C	40°C
21,94	7,78	31,83	15,93	16,98	1,049	32,92	-13	106	542	720
23,12	5,59	33,75	18,80	12,20	1,027	34,79	-13	123	577	792
18,48	13,52	34,49	8,03	29,50	1,130	31,31	-13	63	338	545
20,93	14,15	30,70	9,99	30,88	1,107	31,56	-14	70	348	460
22,72	13,49	29,12	12,29	29,44	1,104	32,30	-14	72	445	565
20,16	7,30	33,15	14,52	15,93	1,066	32,08	-15	68	421	460
18,07	7,97	30,77	11,91	17,39	1,065	29,24	-16	74	380	460
18,94	6,91	30,83	13,60	15,08	1,060	30,00	-16	55	350	465
20,21	12,67	29,94	10,42	27,64	1,108	30,62	-16	78	392	495
22,73	13,19	29,05	12,54	28,78	1,106	32,28	-16	66	460	610
18,89	7,52	33,36	13,08	16,41	1,060	31,13	-17	52	337	460
17,27	9,18	29,60	10,18	20,03	1,066	28,03	-18	71	336	425
20,39	9,84	30,44	12,79	21,47	1,091	30,99	-18	97	433	574
20,19	12,15	26,52	10,80	26,51	1,091	28,99	-20	65	361	420
19,82	9,99	27,39	12,10	21,80	1,078	29,10	-22	80	394	503

Как видно из данной таблицы 2, при получении ЖУАУ, содержащих в своем составе карбамид, содержание азота можно увеличить до 28-34%. При этом температура их кристаллизации не будет превышать -13°C, а общее давление насыщенных паров -123 мм.рт.ст. при 20 °C и 577, 720 мм.рт.ст. при 35 и 40 °C, соответственно.

Установлено, что введение карбамида и аммиачной селитры в раствор ЖУАУ сначала приводит к снижению содержания карбоната аммония в растворе вследствие его разбавления, а затем этот показатель стабилизируется из-за высаливания вводимых добавок. Введение в состав ЖУАУ карбамида и аммиачной селитры позволяет получить составы с содержанием от 25 до 32% общего азота, температурой кристаллизации от 0 до -10°C и давлением насыщенных паров не превышающих 166-392 мм.рт.ст. в интервале температур от 20 до 40°C (табл. 3).

Результаты исследований влияния добавки карбамида и аммиачной селитры на равновесное давление паров аммиака и диоксида углерода аммиачных растворов карбоната аммония показали, что введение указанных добавок значительно снижает давление паров NH₃ и CO₂ над растворами. Равновесное давление паров NH₃ + CO₂ над аммиачным раствором карбоната аммония возрастает с повышением температуры и увеличением содержания свободного аммиака в растворе. С повышением содержания карбамида, аммиачной селитры и свободного аммиака в составе ЖУАУ увеличивается

содержание общего азота. Давление насыщенных паров существенно зависит от содержания свободного аммиака.

Таблица 3

Составы и некоторые физико-химические свойства ЖУАУ с добавкой карбамида и аммиачной селитры

Состав (масс, %)					Общее давление паров, мм.рт.ст.		
CO(NH ₂) ₂	(NH ₄) ₂ CO ₃	NH ₄ NO ₃	NH ₃ своб.	N _{общ.}	20 °С	30 °С	40 °С
16,8	15,5	45,0	1,13	28,95	40	73	130
13,1	11,9	40,0	1,70	25,01	40	75	148
17,8	16,2	43,5	2,25	29,95	56	88	168
14,2	12,8	40,0	3,30	27,01	69	112	184
15,8	14,3	44,5	3,83	30,25	77	120	198
12,3	11,4	41,0	5,35	27,73	94	149	228
16,8	15,5	45,2	4,60	31,88	84	136	217
12,1	10,9	42,0	7,00	29,28	107	168	269
16,8	15,5	45,0	5,75	32,80	101	152	244
13,1	11,9	41,5	8,38	31,00	176	174	287
19,4	17,6	45,0	5,40	34,30	130	203	320
12,6	11,4	45,0	9,30	32,55	166	256	392

Для установления количественной характеристики добавляемого кубового остатка МЭА в состав ЖУАУ было изучено его влияние на температуру кристаллизации карбонизированных до 71,33% аммиачных растворов. Введение добавок кубового остатка МЭА и сульфата меди значительно снижает температуру кристаллизации растворов, что хорошо с точки зрения хранения ЖУАУ в зимний период. С другой стороны, сам МЭА является хорошим физиологически активным веществом (ФАВ), а сульфат меди - микроэлементом. Поэтому введение их в состав ЖУАУ полезно не только с точки зрения снижения давления паров NH₃ и CO₂ над раствором, а также и увеличения агрохимической эффективности ЖУАУ.

Химический состав и физико - химические свойства полученных ЖУАУ с различными добавками представлены в таблице 4. Из представленных данных видно, что упругость паров над растворами ЖУАУ с добавками мочевины при температуре 20⁰С составляет 33,96-34,61 мм.рт.ст., а с добавками аммиачной селитры 30,09-30,75 мм.рт.ст. Это практически в 1,8-2,0 раза ниже чем упругость паров над растворами ЖУАУ, содержащих 576-580 г/л карбоната аммония и 9-10 г/л аммиака. Более заметно снижается упругость паров над растворами ЖУАУ при введение добавок МЭА и сульфата меди в количестве до 50 г/л и 5 г/л, соответственно. Для всех составов температура кристаллизации составляет от -11,5 до -17,4 ⁰С, тогда как плотность и вязкость растворов изменяются в пределах 1,1820 – 1,2408 г/см³ и 1,771 – 2,018 Спз, соответственно.

Таблица 4

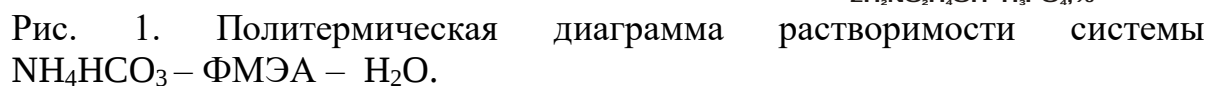
Изменение физико-химических свойств ЖУАУ в зависимости от состава.

№ п/п	Состав жидких удобрений, г/л						Температура, °C	Плотность, г/см ³ , (20°C)	Вязкость, Спз, (20°C)	Упругость паров над раствором, мм.рт.ст.
	(NH ₄) ₂ CO ₃	CO(NH ₂) ₂	NH ₃	NH ₄ NO ₃	NH ₃ C ₂ H ₄ OH	CuSO ₄				
1	420	280	10,0	-	-	-	-11,5	1,1820	1,880	34,61
2	430	290	13,0	-	-	-	-12,2	1,1830	1,910	33,96
3	502	-	23,0	175	-	-	-13,3	1,2440	1,771	30,75
4	525	-	26,0	180	-	-	-14,1	1,2460	1,792	30,09
5	400	265	9,5	-	45,0	-	-14,6	1,1738	1,967	29,46
6	410	275	12,4	-	50,0	-	-15,1	1,1739	2,009	28,19
7	478	-	21,8	166	45,0	-	-15,7	1,233	1,783	26,97
8	500	-	24,5	171	50,0	-	-16,8	1,234	1,808	26,03
9	377	264	9,4	-	44,9	5	-14,8	1,1809	2,003	25,84
10	409	274	12,3	-	49,9	5	-15,4	1,1810	2,018	27,77
11	477	-	21,7	165	44,9	5	-16,2	1,2398	1,792	23,19
12	499	-	24,4	170	49,9	5	-17,4	1,2408	1,816	22,85

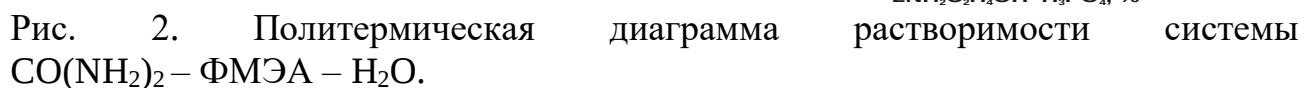
На ОАО «Fargonaazot» выпускается ФАВ, под товарным названием «Хосил» основным компонентом которой является ФМЭА. Для физико-химического обоснования процесса получения ЖУАУ с добавками ФМЭА изучена растворимость в системах NH₄НСО₃–ФМЭА–Н₂О и (NH₂)₂СО–ФМЭА–Н₂О с помощью визуально политермического метода.

Система NH₄НСО₃-ФМЭА-Н₂О изучена с помощью восьми внутренних разрезов (Рис. 1) На основе политерм растворимости боковых систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы NH₄НСО₃–ФМЭА–Н₂О в интервале температур от -25,8 до 40°C. На фазовой диаграмме состояния системы установлены поверхности ликвидуса льда, NH₄НСО₃ и ФМЭА. Определены состав и температура кристаллизации для тройной эвтектической точки системы.

В изученном температурном и концентрационном интервале компоненты системы сохраняют свою индивидуальность, а, следовательно, и необходимую физиологическую активность. Бикарбонат аммония совместно кристаллизуется со льдом в интервале температур -3,9 ÷ -25,8°C до 58,0 %-ного содержания ФМЭА, интервал температур -24,9 ÷ -25,8°C отвечает совместной кристаллизации ФМЭА со льдом. Особенность диаграммы растворимости в том, что в системе наблюдается высаливающее действие компонентов друг на друга.



Система $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ –ФМЭА– H_2O изучена с помощью восьми внутренних разрезов (рис. 2).



Фазовая диаграмма состояния системы $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ –ФМЭА– H_2O характеризуется наличием полей кристаллизации льда, карбамида и ФМЭА. Указанные поля сходятся в одной тройной и двух двойных узловых точках

системы, для которых определены составы равновесного раствора и соответствующие им температуры кристаллизации.

Полученные результаты показали, что в изученной системе не образуются ни твердые растворы, ни новые химические соединения. Система простого эвтонического типа. В интервале температур $-29,6 \div -24,9$ °С в системе из равновесного раствора совместно кристаллизуется лед с ФМЭА, а при температурах $-29,6 \div -11,2$ °С – карбамид со льдом, в интервале температур $-29,6 \div 52,6$ °С происходит совместная кристаллизация карбамида с ФМЭА.

С целью установления устойчивости удобрений, а также выяснения изменения их физико-химических свойств при хранении в различных температурных условиях ежемесячно, в течении 6 месяцев, определены состав, фазовое состояние, общее и парциальное давление паров при температурах 20, 30, 40 и 50°С. Полученные удобрения достаточно стабильны по составу при длительном хранении. Это обеспечивает возможность получения и применения ЖУАУ в качестве эффективных удобрений.

Четвертая глава посвящена исследованию процесса стабилизации кристаллических УАС. В основу способа производства УАС положен принцип попеременного насыщения раствора УАС, циркулирующего в системе сатуратор – декантатор – аммиачный абсорбер – холодильник аммиаком и двуокисью углерода.

По данным анализов, полученные УАС имеют следующий состав (масс. %): NH_3 – 20,67, CO_2 – 53,4, H_2O – 4,87 %. Определение соотношения $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ показало, что продукт УАС состоит в основном из бикарбоната аммония. Содержание влаги в УАС, рассчитанное с помощью элементарного анализа, составляло 4,8 и 4,95 %. Был определен средний ситовый состав УАС : фракция $> 0,5$ мм – 4,4 %; $> 0,25$ мм – 36,28 %; $< 0,25$ мм – 59,52 %. Зависимость содержания аммиака в УАС, выработки готового продукта и соотношения Т:Ж в начале фугования от степени насыщения раствора аммиаком в сатураторе показывает, что содержание аммиака в УАС увеличивается по мере насыщения раствора в сатураторе аммиаком и, достигая максимального значения (20,87 %), при степени насыщения аммиаком 14,6-14,8 % и снижается далее до 20,65 %. Для улучшения качества УАС и увеличения съема готового продукта через 2 ч после начала карбонизации проводили поднасыщение раствора в сатураторе аммиаком. Поднасыщение раствора аммиаком до 11,5-12,0 % дает возможность получать соль с содержанием аммиака 20,8 % и производительностью до 1360 кг/ч.

С целью определения стабильности кристаллических УАС были проведены исследования влияния температуры, размеров кристаллов и продолжительности хранения на степень разложение УАС. Как показывают результаты исследований скорость разложения УАС значительно увеличивается с повышением температуры и уменьшением размеров кристаллов. На рис. 3 пунктирной линией приведены данные для кристаллов

УАС размером 0,25 мм, а сплошной линией для кристаллов размером от 0,75 до 1,5 мм. Полученные данные однозначно указывают на неустойчивость УАС при повышенных температурах и особенно и понижением размера кристаллов.

С целью увеличения стабильности УАС были проведены исследования по изучению влияния количества алкиламинсульфоокислоты (ААСК) и кубового остатка нефтеперегонки (КОНП) на степень разложения УАС, результаты которых приведены на рис. 4.

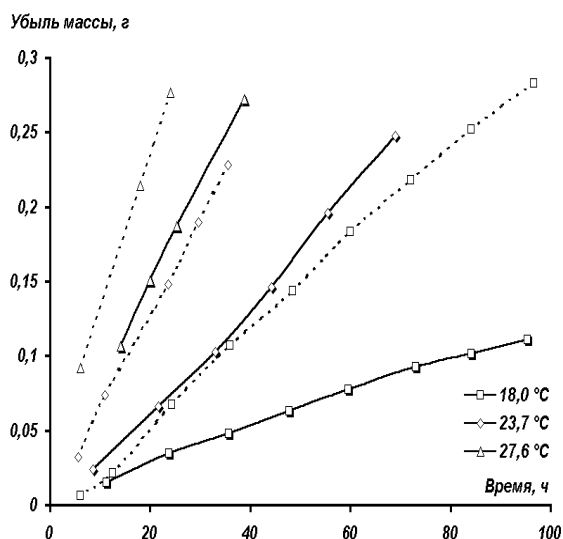


Рис. 3. Зависимость убыль массы УАС от времени для кристаллов размером 0,25 мм и от 0,75 до 1,5 мм при различных температурах.

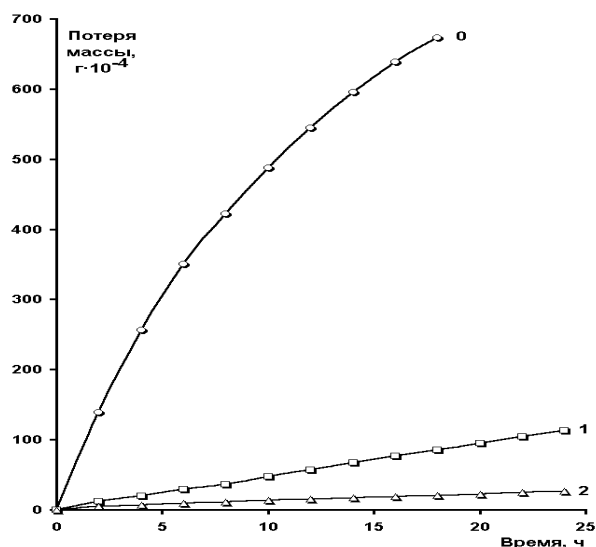


Рис. 4. Влияние стабилизирующей добавки на потерю массы УАС при 27,8 °C. 0 - чистая УАС, 1 - с добавкой ААСК, 2 - с добавкой КОНП.

Как видно из рисунка 4, добавка на основе КОНП значительно более эффективна по сравнению с ААСК. При оптимальной добавке КОНП 0,5% последняя увеличивает стабильность УАС в 7,9 раза.

Пятая глава посвящена исследованию процесса получения ЖАКУ из кальцийсодержащего шлама цехов водоподготовки ОАО «Farg'onaazot». Результаты исследований влияния нормы азотной кислоты на состав жидкой и твердой фаз и степень перехода компонентов в раствор при переработке кальцийсодержащего шлама представлены в табл. 5.

Анализ данных табл. 5 показывает, что максимальная степень перехода Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} при норме азотной кислоты 125 % составляет 99,46, 99,37, 45,30, 68,30, 61,14 %, соответственно. С увеличением нормы азотной кислоты степень перехода Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} в жидкую фазу возрастает, хотя и очень незначительно. Основная часть Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} переходит в раствор уже при норме 100-105 %. С повышением температуры и продолжительности процесса разложения кальцийсодержащего шлама степень извлечения катионов металлов и сульфат-ионов в раствор увеличивается, что объясняется повышением скорости взаимодействия исходных реагентов с увеличением температуры и

основное количество катионов металлов кальцийсодержащего шлама переходит в раствор в первые 10-20 мин.

Таблица 5

Влияние нормы азотной кислоты на состав фаз, образующихся при разложении кальцийсодержащего шлама

Норма HNO ₃ , %	Химический состав, % масс.											Соотн. Ж:Т
	Жидкая фаза					Нерастворимый остаток						
	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	
75	1,26	8,76	0,00	0,03	0,02	3,74	38,27	0,12	0,28	49,70	1,28	4,47
80	1,37	9,90	0,01	0,03	0,03	4,85	51,96	0,19	0,48	28,74	2,18	8,45
85	1,43	10,73	0,01	0,03	0,03	5,64	62,56	0,29	0,76	8,48	3,48	14,67
90	1,45	11,23	0,01	0,03	0,03	5,46	61,65	0,37	1,01	0,97	4,68	21,45
95	1,46	11,67	0,01	0,03	0,04	4,80	51,44	0,49	1,37	—	6,24	31,36
100	1,44	11,79	0,01	0,03	0,04	3,86	37,95	0,64	1,77	—	8,03	44,17
105	1,41	11,60	0,01	0,03	0,05	2,93	27,93	0,74	2,05	—	9,13	55,34
110	1,37	11,29	0,01	0,03	0,06	2,22	21,08	0,81	2,14	—	9,66	64,59
115	1,33	10,94	0,01	0,03	0,07	1,59	16,83	0,85	2,08	—	9,50	72,46
120	1,29	10,60	0,01	0,04	0,08	1,15	12,65	0,89	1,86	—	8,92	81,07
125	1,25	10,31	0,01	0,04	0,11	0,64	6,18	0,98	1,71	—	6,74	94,48

С увеличением концентрации азотной кислоты в жидкой фазе закономерно растет содержание компонентов шлама (Mg²⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Fe³⁺ и SO₄²⁻). С повышением концентрации азотной кислоты на 10 % содержание Mg²⁺ и Ca²⁺ в жидкой фазе увеличивается в среднем на 17,94 и 18,26 % отн., а содержание Al³⁺, Fe³⁺ снижается на 33,33 и 20,00 отн. %, что объясняется совместным влиянием низких коэффициентов перехода их в раствор и концентрированием раствора.

Оптимальными условиями процесса разложения кальцийсодержащего шлама азотной кислотой следует считать следующие: норма азотной кислоты – 100-105%, температура процесса разложения – 35-45⁰С, продолжительность реакции – 25-35 мин, концентрация азотной кислоты – 55-60%.

Оптимальные условия процесса разложения кальцийсодержащего шлама азотной кислотой с точки зрения фильтрации пульпы аналогичны оптимальным параметрам с точки зрения перехода компонентов в раствор. Однако скорость фильтрования является мало приемлемой с точки зрения технологичности процесса. В связи с этим были проведены эксперименты по разделению фаз методом центрифугирования. Наиболее интенсивно центрифугирование протекает в первые 3-5 минут. При этом сгущение при норме азотной кислоты 95, 100 и 105% через 15 минут составляет 91,28, 89,68 и 87,70%, соответственно.

При больших значениях pH практически весь магний переходит в осадок. В связи с этим при получении аммиакатов целесообразно предусмотреть стадию выделения гидроксида магния. При получении ЖАКУ, у которых pH не превышает 7-8, эту стадию можно исключить. Далее было исследовано влияние pH на степень удаления магния из азотнокислотной вытяжки. При увеличении pH до 10 около 90-95 % магния переходит в осадок, практически полностью он осаждается при pH 11-12. Были проведены исследования по удалению гидроксида магния с помощью фильтрования. Анализ данных показывает, что с увеличением нормы азотной кислоты скорость фильтрации по раствору и по сухому остатку увеличиваются. Скорость фильтрации по раствору и по сухому остатку при норме азотной кислоты 105 % составляет, соответственно, 890,21 и 181,80 кг/м²·ч. Процесс разделения фаз при центрифугировании протекает достаточно быстро в первые 6 минут. При этом сгущение через 6 минут составляет 91,86 % от исходного. И фильтрация и центрифугирования являются достаточно приемлемыми способами для отделения осадка гидроксида магния.

При разложении кальцийсодержащего шлама азотной кислотой при оптимальных условиях аммонизации до pH = 7-8 образуются растворы следующего солевого состава, масс. %: Mg(NO₃)₂ – 8,26, Ca(NO₃)₂ – 48,27, Al(NO₃)₃ – 0,08, Fe(NO₃)₃ – 0,13, NH₄NO₃ – 6,67, CaSO₄ – 0,06, NH₃ своб. – 1,42. Полученные растворы можно использовать в качестве NCaMg-удобрений (содержание N – 13,30 %, CaO – 16,48 %, MgO – 2,23 %) и при аммонизации до pH 10,5-11,5 с последующим отделением гидроксида магния, образуются растворы солевого состава, масс. %: Mg(NO₃)₂ – 0,31, Ca(NO₃)₂ – 47,45, Al(NO₃)₃ – 0,08, Fe(NO₃)₃ – 0,09, NH₄NO₃ – 15,27, CaSO₄ – 0,06, NH₃ своб. – 3,52. Полученные растворы можно использовать в качестве NCa-удобрений (содержание N – 16,40%, CaO – 16,20%).

С целью увеличения содержания азота в ЖАКУ были поставлены эксперименты по введению в их состав нитрата аммония. С увеличением количества вводимого нитрата аммония закономерно снижается содержание нитрата кальция, нитрата магния и свободного аммиака и увеличивается содержание аммиачной селитры. Изучение реологических свойств показывает, что растворы обладают приемлемой текучестью (плотность колеблется в интервале 1,423-1,523 г/см³, вязкость колеблется в интервале 5,82–66,30 мПа·с). С увеличением количества вводимого нитрата аммония от 0 до 50 г плотность и вязкость при всех температурах повышаются. Температура кристаллизации колеблется в интервале от - 11,4 до - 24,1⁰С, при этом с увеличением количества вводимого нитрата аммония температура кристаллизации также повышается.

После не глубокой нейтрализации азотнокислотной вытяжки (до pH 7,5-8,0) и введения нитрата аммония можно получить удобрения, содержащие до 20,54 % N, не менее 11,0 % CaO и не менее 1,5 % MgO.

Теоретический анализ полиатерм растворимости систем на основе нитратов кальция, магния, аммония и карбамида показывает, что ведение

карбамида в состав ЖАКУ не приводит к повышению общего содержания азота более 12,3 %, в связи с чем повышение содержания азота в жидком азотно-кальциевом удобрении с помощью карбамида следует считать малоперспективным. Поэтому были поставлены эксперименты по насыщению ЖАКУ газообразным аммиаком (табл. 6). Количество добавляемого аммиака ограничивалось стремлением получить составы с давлением насыщенных паров, не превышающих атмосферного при температурах до 40 °С (т.е. содержание аммиака в системе не должно превышать 22 %), что соответствует 28,20 г аммиака/100 г удобрения. Как видно из табл. 6, с увеличением количества вводимого аммиака закономерно снижается содержание нитрата кальция и аммиачной селитры, а содержание свободного аммиака растет.

Таблица 6.

Химический и солевой состав ЖАКУ.

Кол-во NH ₃ , г/100 г	Солевой и химический состав аммиаката, % масс.					Соотноше- ние N:CaO
	Ca(NO ₃) ₂	NH ₄ NO ₃	NH ₃ своб.	N	CaO	
0,00	47,45	15,27	3,52	16,34	16,20	1,0088
3,24	45,96	14,79	6,55	18,42	15,69	1,1735
6,95	44,37	14,28	9,79	20,63	15,15	1,3620
9,28	43,42	13,97	11,71	21,95	14,83	1,4804
11,68	42,49	13,67	13,61	23,25	14,51	1,6024
14,29	41,52	13,36	15,58	24,60	14,18	1,7351
17,61	40,35	12,98	17,97	26,23	13,78	1,9038
21,65	39,01	12,55	20,69	28,09	13,32	2,1092
25,01	37,96	12,22	22,82	29,55	12,96	2,2800
28,01	37,07	11,93	24,63	30,79	12,66	2,4324

После глубокой нейтрализации азотнокислотной вытяжки, отделения гидроксида магния и донасыщения аммиаком, можно получить аммиакаты кальция, содержащие до 30% N и не менее 12,5% CaO. Изучение реологических свойств показывает, что растворы обладают хорошей текучестью. С увеличением количества вводимого аммиака от 0 до 28 г плотность при 20°С падает от 1,434 до 1,273 г/см³, а вязкость от 13,26 до 10,51 мПа·с. Температура кристаллизации колеблется в интервале от - 24 до - 65,7°С.

Глава шестая посвящена разработке технологической схемы, материального баланса, оценка агрохимической эффективности и технико-экономической целесообразности организации производства ЖУАУ и ЖАКУ.

Результаты лабораторных исследований по получению ЖУАУ с использованием экспанзерного газа послужили основой для разработки технологии ЖУАУ. На рисунке 5 приведена технологическая схема производства ЖУАУ. В смеситель (поз. 1) подается вода или разбавленные

растворы карбамида или аммиачной селитры, образующиеся при промывке оборудования, некондиционный карбамид и аммиачная селитра и/или плав карбамида и аммиачной селитры, экстракционная фосфорная кислота, физиологически активные вещества. Из смесителя (поз. 1) раствор самотеком поступает в абсорбционную колонну (поз. 3), где происходит насыщение раствора аммиаком и диоксидом углерода. Раствор непрерывно циркулирует с помощью насоса (поз. 4), с целью поддержания необходимой температуры, путем охлаждения в холодильнике (поз. 5). Полученные ЖУАУ направляются в сборник (поз. 6). Отходящие из абсорбционной колонны газы направляются в абсорбер (поз. 8). Первоначальный пуск сатуратора после монтажа и длительной остановки производится на конденсате пара или на химически очищенной воде. Затем плавно подаётся газообразный аммиак и двуокись углерода в нижнюю часть абсорбционной колонны (поз. 3). За счёт теплоты реакций температура смеси компонентов будет повышаться до 55-60°C и выше. Для отвода реакционного тепла и снижения температуры до 40-45°C в теплообменник (поз. 5) подаётся промышленная вода.

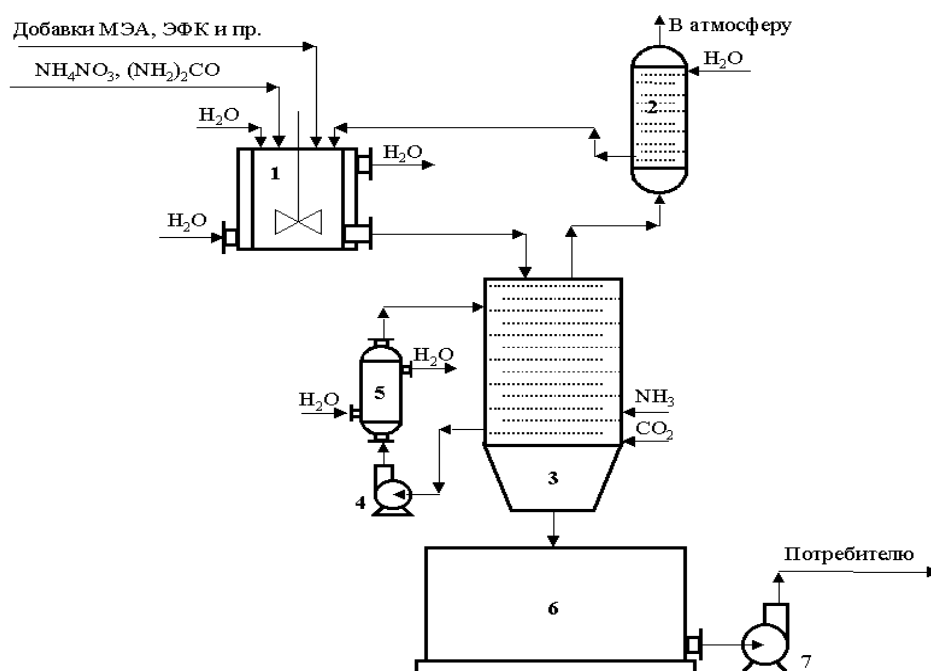


Рис. 5. Технологическая схема производства ЖУАУ. 1 – смеситель, 2 – абсорбер, 3 – абсорбционная колонна, 4 – насос, 5–холодильник, 6 – сборник.

Расход промышленной воды регулируется в зависимости от температуры. Для чистки от кристаллов NH_4HCO_3 при зарастании предусматривается подача пара. В абсорбционной колонне из раствора будут выделяться аммиак и двуокись углерода, которые подаются на очистку в абсорбционную колонну (поз. 8). Инертные газы, очищенные от следов NH_3 до норм ПДВ 0,05-0,08 %, выбрасываются в атмосферу.

На рисунке 6 приведена технологическая схема производства ЖАКУ.

Из сборника (поз. 1) неконцентрированная азотная кислота насосом (поз. 2) через расходомер (поз. 3) подается в реактор (поз. 4). Туда же из бункера

(поз. 5) через весовой дозатор (поз. 6) подается кальцийсодержащий отход. Норма азотной кислоты поддерживается на уровне 100-105 отн. % для перевода всех катионов в нитраты. Температура в реакторе (поз. 4) за счет экзотермичности процесса поддерживается на уровне 35-45 °С. Время пребывания реакционной смеси в реакторе составляет 15-30 минут.

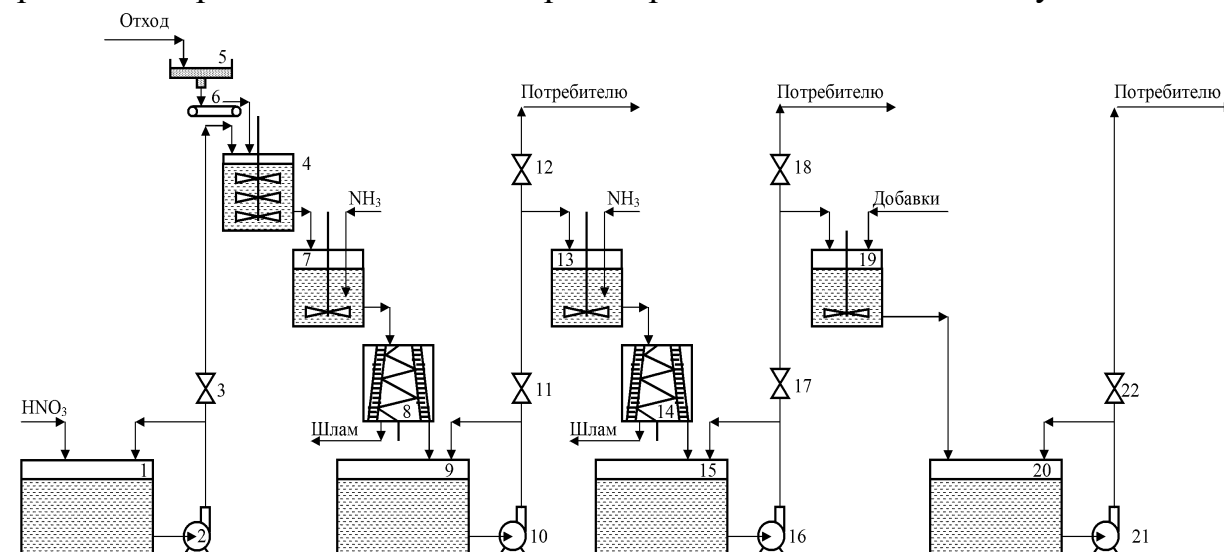


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема переработки кальцийсодержащего отхода на ЖАКУ. 1 – сборник неконцентрированной азотной кислоты; 2, 10, 16, 21 – насос; 3, 11, 12, 17, 18, 22 – расходомер; 4 – реактор разложения; 5 – бункер; 6 – весовой дозатор; 7, 13 – аммонизатор; 8, 14 – непрерывная центрифуга; 9 – сборник ЖАКУ; 15 – сборник ЖАКУ; 19 – растворитель-смеситель; 20 – сборник ЖАКУ с добавками

Затем реакционная пульпа самотеком подается в аммонизатор (поз. 7), где избыточная кислотность нейтрализуется газообразным аммиаком. Нейтрализация проводится до $\text{pH} = 5,5-7,5$. Затем нейтрализованная пульпа самотеком поступает в непрерывную центрифугу (поз. 8). В центрифуге происходит разделение пульпы на жидкую и твердую фазы. Жидкая фаза самотеком поступает в сборник нейтрализованной азотнокислотной вытяжки. Твердая фаза направляется в отвал или на дальнейшую переработку. Из сборника (поз. 9) полученная нейтрализованная азотнокислотная вытяжка направляется в качестве ЖАКУ (NCaMg -удобрение) потребителю или на дальнейшую переработку.

Дальнейшая переработка NCaMg -удобрения заключается в донейтрализации и отделении гидроксида магния, а также введении различных добавок. При дальнейшей переработке NCaMg – удобрение насосом (поз. 10) через расходомер (поз. 11) подается в аммонизатор (поз. 13), где происходит дальнейшая нейтрализация пульпы аммиаком с осаждением гидроксида магния. Нейтрализация проводится до $\text{pH} = 10-11$. Затем полученная суспензия самотеком поступает в непрерывную центрифугу (поз. 14), где происходит отделение осадка гидроксида магния. Жидкая фаза самотеком поступает в сборник ЖАКУ (поз. 15). Твердая фаза,

представляющая собой гидроксид магния, направляется на дальнейшую переработку. Из сборника (поз. 15) полученное ЖАКУ отгружается потребителю или направляется насосом (поз. 16) в смеситель – растворитель (поз. 19), куда дополнительно вводятся добавки нитрата аммония или карбамида. Полученное ЖАКУ, с повышенным содержанием азота и с различными добавками самотеком поступает в сборник ЖАКУ (поз. 20), откуда насосом (поз. 21) направляется потребителю. Данная технологическая схема позволяет получить четыре вида удобрений, отличающихся по соотношению и содержанию питательных элементов.

Разработанные технологии ЖУАУ и ЖАКУ апробированы на установке, имитирующей производственные условия, на ОАО «Farg'opaaazot» с выпуском опытных партий. Полученные ЖУАУ и ЖАКУ прошли агрохимические испытания в 2008-2010 годах, которые указывают на повышение урожайности хлопка-сырца на 4-12% по сравнению с контрольным вариантом - аммиачной селитрой.

Экономический эффект от производстве 1т 100%-ного N в ЖУАУ и ЖАКУ, по сравнению с аммиачной селитрой, составляет 61,13-137,14 тыс. сум и 133,67-187,98 тыс. сум, соответственно, в зависимости от вида и марки удобрения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведенный патентно-литературный поиск, экспериментальные исследования и анализ полученных данных позволили разработать технологию ЖУАУ и ЖАКУ на основе экспанзерного газа, кальцийсодержащего шлама и различных добавок-отходов азотнотуковых заводов и ФАВ, а также способы стабилизации УАС.

2. Определены оптимальные параметры поглощения диоксида углерода аммиачной водой и аммиачной водой в присутствии различных добавок. В случае применения добавок карбамида и аммиачной селитры содержание азота в удобрении можно увеличить с 15-17 масс. % до 32-34 масс. %,

3. Изучение плотности, вязкости, температуры кристаллизации и добавления насыщенных паров полученных ЖУАУ показало, что они обладают хорошими реологическими свойствами, обеспечивающими транспортабельность и вносимость удобрений, а температура кристаллизации составов лежит в интервале температур от - 20 до 0 °С. Введение в состав ЖУАУ карбамида, аммиачной селитры, кубовых остаток МЭА, растворов МАО и ФМЭА, не только обогащает питательными компонентами, но и снижает давление насыщенных паров над растворами и, соответственно, увеличивает срок хранения.

4. Определены технологические параметры получения кристаллических УАС. Оптимальными условиями проведения процесса насыщения аммиаком являются степень насыщения 14,3-14,8 %, температура на стадии насыщения является 45-46 °С, на стадии карбонизации – 42-43°С, при этом содержание аммиака в УАС составляет 20,75-20,85%. Изучены процессы стабилизации

кристаллических УАС. Для повышения стабильности и увеличения сроков хранения кристаллических УАС предлагается использовать диспергаторы – ААСК, а также КОНП. Последний увеличивает стабильность углеаммонийных солей в 7,9 раза.

5. Изучено влияние различных технологических параметров (температура и продолжительность процесса, норма и концентрация азотной кислоты) на степень перехода компонентов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-}) кальцийсодержащего шлама в раствор. Оптимальными условиями процесса разложения кальцийсодержащего шлама азотной кислотой следует считать следующие: норма азотной кислоты – 100-105 %, температура процесса разложения – 35-45 °С, продолжительность реакции – 25-35 мин, концентрация азотной кислоты – 55-60 %. При этом степень перехода Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и SO_4^{2-} в раствор составит соответственно 94,29-97,06, 93,21-96,54, 36,44-41,64, 41,34-46,95, 16,60-26,80 % отн. Наиболее приемлемым методом разделения фаз является центрифугирование. При этом сгущение через 15 минут составляет 87,70-91,28 % от исходного.

6. Исследование процесса нейтрализации азотнокислотной вытяжки показало, что при нейтрализации до pH = 7,5-8,0 образуются растворы которые можно использовать в качестве NCaMg-удобрения (содержащее N – 13,30 %, CaO – 16,48 %, MgO – 2,23 %). При аммонизации до pH = 10,5-11,5, с последующим отделением гидроксида магния, образуются растворы которые можно использовать в качестве NCa-удобрения (содержащее N – 16,40 %, CaO – 16,20 %). После не глубокой нейтрализации азотнокислотной вытяжки (до pH = 7,5-8,0) и введения нитрата аммония, можно получить удобрения, содержащие до 20,54 % N, не менее 11,0 % CaO и не менее 1,5 % MgO. При насыщении ЖАКУ аммиаком получают растворы с содержанием азота до 30%. Полученные удобрения обладают хорошими реологическими свойствами, обеспечивающими транспортабельность и вносимость удобрений в почву.

7. Разработаны технологические схемы и составлены материальные балансы производств ЖУАУ и ЖАКУ. В условиях ОАО «Farg'onaazot» выпущены опытно-промышленные партии ЖУАУ и ЖАКУ, разработаны необходимые нормативно-технические документы, проведены технико-экономические расчеты. Экономический эффект от производства 1т 100% - ного N для ЖУАУ составляет, по сравнению с аммиачной селитрой, 61,13-137,14 тыс. сум, а для ЖАКУ 133,67 – 187,98 тыс. сум.

8. Агрохимические испытания ЖУАУ и ЖАКУ показали их перспективность. Прибавка урожая хлопка-сырца от применения жидких азотных удобрений составила 4-12% по сравнению с аммиачной селитрой.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ.

1. Халмуминов С.А., Азларов А.Б., Бардин С.В., Мирзакулов Х.Ч. Перспективное жидкое углеаммиакатное удобрение, содержащее физиологически активные соединения. Современные технологии

переработки местного сырья и продуктов: Сборник трудов республиканской научно-технической конференции. Ташкент, 2007. –С. 247-248.

2. Халмуминов С.А., Азларов А.Б., Мирмусаева К.С., Мирзакулов Х.Ч. Растворимость в системе $\text{NH}_4\text{HCO}_3\text{--H}_3\text{PO}_4\cdot 2\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH--H}_2\text{O}$. Современные технологии переработки местного сырья и продуктов: Сборник трудов республиканской научно-технической конференции. Ташкент, 2007. –С. 249-250.

3. Халмуминов С.А., Азларов А.Б., Кучаров Б.Х., Мирзакулов Х.Ч. Изучение растворимости карбамида в воде в присутствии фосфата этаноламина. Умидли кимёгарлар-2008: Научно-техн. конф. проф.-преп. состава, докторантов, аспирантов, научных сотрудников, магистрантов и студентов ТХТИ. 2008. – Ташкент, 2008. С.142-144.

4. Халмуминов С.А., Азларов А.Б., Бардин С.В., Мирзакулов Х.Ч. Внедрение технологии производства жидкого углеаммиачного удобрения на ОАО «Farg’onaazot». Умидли кимёгарлар-2008: Научно-техн. конф. проф.-преп. состава, докторантов, аспирантов, научных сотрудников, магистрантов и студентов ТХТИ. 2008. – Ташкент, 2008. С. 145-147.

5. Халмуминов С.А., Мирзакулов Х.Ч., Хужамкулов С.З. Получение жидких азотно-кальциевых удобрений из отходов азотно-туковых производств. Химия и химическая технология. – Ташкент, 2010.–№ 2 – С. 14-17.

6. Халмуминов С.А., Хужамкулов С.З., Меликулова Г.Э., Мирзакулов Х.Ч. Разделение фаз растворов азотнокислотной переработки промышленных кальцийсодержащих отходов. Химия и химическая технология. – Ташкент, 2010.–№ 2 – С. 17-20.

7. Халмуминов С.А., Меликулова Г.Э., Хужамкулов С.З., Мирзакулов Х.Ч. Получение жидких азотнокальциевых удобрений на основе азотнокислотной переработки промышленных кальцийсодержащих отходов. Журнал «Химия и химическая технология». – Ташкент, 2011. № 2. – С.17-20.

8. Халмуминов С.А., Меликулова Г.Э., Хужамкулов С.З., Мирзакулов Х.Ч. Нейтрализация растворов азотнокислотной переработки кальцийсодержащих отходов и некоторые свойства получаемых пульп. Журнал «Химия и химическая технология». – Ташкент, 2011. – № 4. – С.15-18.

9. Халмуминов С.А., Хужамкулов С.З., Тураев З., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процесса карбонизации водно-аммиачных растворов. Биоорганик кимё фани муаммолари. – Наманган, 2010.– С. 40-42.

10. Халмуминов С.А., Хужамкулов С.З., Тураев З., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процесса получения жидких углеаммонийных удобрений. Биоорганик кимё фани муаммолари. – Наманган, 2010.– С. 45-47.

11. Халмуминов С.А., Хужамкулов С.З., Тураев З., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процесса стабилизации углеаммонийных солей. Биоорганик кимё фани муаммолари. – Наманган, 2010.– С. 36-38.

Техника фанлари номзоди илмий даражасига талабгор Халмуминов Сафар Абриевичнинг 05.17.01 – ноорганик моддалар технологияси ихтисослиги бўйича «Азотли ўғитлар ишлаб чиқариш корхоналарининг иккиламчи хом-ашёлари асосида суюқ углеаммонийли ва азот-кальцийли ўғитлар олиш технологияси» мавзусидаги диссертациясининг

РЕЗЮМЕСИ

Таянч сўзлар: эрувчанлик, экспанзер газы, аммиак, моль нисбати, тўйинган буғ босими, кристалланиш температураси, кальцийли шламлар, нитрат кислотаси, нейтраллаш, филтрлаш, физик-кимёвий хоссалар, қўшимчалар, барқарорлаштириш.

Тадқиқот объектлари: экспанзер газы, кальцийли шламлар, аммоний нитрат, карбамид, углеаммонийли тузлар, суюқ ўғитлар, моноэтаноламинни чўкинди қолдиғи, мисаммиакли тозалаш эритмаси, моноэтаноламин фосфат.

Ишнинг мақсади: мақбул технологик омилларни ўрнатиш билан азотли ўғитлар ишлаб чиқаришдаги иккиламчи хом-ашёлар асосида суюқ углеаммонийли ва азот-кальцийли ўғитлар олиш технологиясинияратиш ва физик-кимёвий асослаш ҳамда углеаммонийли тузларни барқарорлаштириш йўллари излаш.

Тадқиқот методлари: кимёвий, физик-кимёвий, визиульно-политермик, рентгенофазази.

Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги: технологик омилларнинг суюқ углеаммонийли ва азот-кальцийли ўғитлар олиш жараёнига ва уларнинг таркиб ва хоссаларга таъсири қонуниятлари ўрнатилди, мақбул технологик омиллар аниқланди. Азотли ўғитлар ишлаб чиқаришдаги иккиламчи хом-ашёларни ишлатиш билан уларнинг технологияси ишлаб чиқилди. Углеаммонийли тузларни барқарорлаштириш шароити ўрнатилди.

Амалий аҳамияти: бажарилган илмий тадқиқот натижалари иккиламчи хом-ашёлар - экспанзер газы, кальцийли шламлар асосида суюқ углеаммонийли ва азот-кальцийли, ҳамда карбамид ва аммоний селитраси, моноэтаноламинни чўкинди қолдиғи, мисаммонийли тозалаш эритмаси, моноэтаноламин фосфат қўшимчалари бўлган ўғитлар олиш технологиясини яратиш учун илмий асос бўлди. Углеаммонийли тузларни барқарорлаштириш усуллари яратилди ва диспергантлар танланди.

Татбиқ этиш даражаси ва иқтисодий самарадорлиги: таклиф этилаётган технология “Farg’onaazot” ОАЖ тажриба синов ускунасида апробация қилинган, суюқ углеаммонийли ва азот-кальцийли ўғитларнинг тажриба намуналари ишлаб чиқарилди. Техник шартлар, лойихалаш учун дастлабки маълумот, технологик регламент, қўллаш бўйича тавсияномалар ишлаб чиқилди. Иқтисодий самарадорлик 1т 100% N сақловчи ўғитларнинг маркаларига боғлиқ равишда, аммоний селитраси билан таққосланганда, 61,13 – 187,98 минг сумни, пахта хом-ашёси хосилдорлигининг ошиши эса 4-14% ташкил этди.

Қўлланиш соҳаси: кимё саноати, қишлоқ хўжалиги.

РЕЗЮМЕ

диссертации Халмуминова Сафара Абриевича на тему: «**Технологии получения жидких углеаммонийных и азотно-кальциевых удобрений на основе вторичного сырья азотнотуковых производств**» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ.

Ключевые слова: растворимость, экспанзерный газ, аммиак, мольное соотношение, давление насыщенных паров, температура кристаллизации, кальцийсодержащие шламы, азотная кислота, нейтрализация, фильтрация, физико-химические свойства, добавки, стабилизация.

Объекты исследования: экспанзерный газ, кальцийсодержащие шламы, нитрат аммония, карбамид, углеаммонийные соли, жидкие удобрения, кубовые остатки моноэтаноламина, растворы медноаммиачной очистки, фосфат моноэтаноламина.

Цель работы: физико-химическое обоснования и разработка технологии жидких углеаммонийных и азотно-кальциевых удобрений на основе вторичного сырья азотнотуковых производств с установлением оптимальных технологических параметров и изыскание путей стабилизации углеаммонийных солей.

Методы исследования: химический, физико-химический, визуально-политермический, рентгенофазовый.

Полученные результаты и их новизна: установлены закономерности влияния технологических параметров на процессы получения жидких углеаммонийных и азотно-кальциевых удобрений, их состав и свойства, выявлены оптимальные технологические параметры. Разработаны их технологии с использованием вторичного сырья азотнотуковых производств. Установлены условия стабилизации углеаммонийных солей.

Практическая значимость: результаты выполненных исследований стали научной основой для создания технологии жидких углеаммонийных и азотно-кальциевых удобрений на основе вторичного сырья - экспанзерного газа, кальцийсодержащего шлама, а также удобрений с добавками карбамида и аммиачной селитры, кубового остатка моноэтаноламина, растворов медноаммиачной очистки, фосфата моноэтаноламина. Разработаны способы стабилизации углеаммонийных солей и подобраны дисперганты.

Степень внедрения и экономическая эффективность: предложенные технологии апробированы на опытно-промышленных установках ОАО «Fargonaazot», наработаны опытные партии жидких углеаммонийных и азотно-кальциевых удобрений. Разработаны технические условия, исходные данные на проектирование, технологический регламент, рекомендации по применению. Экономический эффект от 1 т 100%-ного N в зависимости от марки удобрения, по сравнению с аммиачной селитрой, составляет 61,13-187,98 тыс. сум, а прибавка урожая хлопка-сырца - 4-14%.

Область применения: Химическая промышленность, сельское хозяйство.

RESUME

Thesis of Safar Abriyivich Khalmuminov on the scientific degree competition of the doctor of philosophy in technical sciences, on specialty 05.17.01 – Technology of inorganic compounds, subject: **“Technology of production liquid carboammonium and nitrogen-calcium fertilizers on base of the secondary ores of nitrogenfertilizer manufactures”**

Key words: solubility, expanders gas, ammonia, molar relationship, pressure of saturated steams, temperature of crystallization, calciumcontents slimes, nitric acid, neutralization, filtration, physicochemical properties, crystallization, rheological properties, additives, stabilization.

Subjects of research: expanders gas, calciumcontents slimes, nitrate ammonia, urea, carboammonium salts, liquid fertilizers, bottom rest of monoethanolamine, solution of copperammonium cleaning, phosphate of carboammonium.

Purpose of work: physicochemical justification and development of technology liquid carboammonium and nitrogen-calsium fertilizers on base of the secondary ores of nitrogenfertilizer manufactures with establishment optimal technological parameters and research ways stabilization of carboammonium salts.

Methods of research: chemical, physicochemical, visual–polythermal, X-ray.

The results obtained and their novelty: established raw effect technological parameters to process obtaining liquid carboammonium and nitrogen-calcium fertilizers, their contents and properties, detecting optimal technological parameters. Development their technology with using secondary ores of nitrogenfertilizer manufactures. Established conditions stabilization carboammonium salts.

Practical value: results of executable research become scientific base of for creating technology of liquid carboammonium and nitrogen-calcium fertilizers on base of the secondary ores – expanders gas, calciumcontents slimes, and also fertilizers with additives urea and ammonium saltpeter, bottom rest of monoethanolamine, solution of copperammonium cleaning, phosphate of carboammonium. Development ways stabilization carboammonium salts and select dispersants. .

Degree of embed and economic effectively: proposed technology has been tested on «farg’onaazot» model set, experimental batches of liquid carboammonium and nitrogen-calcium fertilizers were produced. Development technical conditions, initial data to projection, technological regulation, recommendation to use. The economic effect of production of 1 ton of 100% N in dependence from grade of fertilizer, comparison with ammonium saltpeter, for 61.13-187.98 thousand sum, and rise crops of cotton-raw to 4-15%

Field of application: chemical industry, agriculture.