

На правах рукописи



Фазуллин Ринат Хабибуллович

**УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ КИСЛОТНЫХ СМЕСЕЙ
С ПОЛУЧЕНИЕМ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ**

2.6.7. Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Халитов Рифкат Абдрахманович

Официальные оппоненты: **Лановецкий Сергей Викторович**, доктор технических наук, доцент, Березниковский филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», профессор кафедры химической технологии и экологии;

Габдуллин Альфред Нафитович, кандидат технических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», доцент кафедры общей химии.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», г. Новочеркасск.

Защита состоится 21 декабря 2021 года в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.312.04, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=370846>

Автореферат разослан «__» _____ 2021 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.2.312.04



Межевич
Жанна
Витальевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. При производстве нитратов целлюлозы (НЦ) образуется большое количество отработанных кислотных смесей (ОКС). Утилизация этих смесей представляет значительную экологическую и экономическую проблему. При этом стоимость полученных в результате регенерации продукционных азотной и серной кислот значительно превышает стоимость свежих, покупных кислот. В настоящее время основные усилия ученых направлены на поиск путей интенсификации процесса регенерации кислот, путей повышения степени очистки кислотных газовых выбросов от оксидов азота, тумана серной кислоты и диоксида серы. Тем не менее, процесс регенерации ОКС остается экономически невыгодным, обладает низкой энергоэффективностью, а выбросы кислых газов (SO_2 и NO_x) в атмосферу превышают допустимые нормы.

Работы по снижению количества производимых промышленных отходов, и их использованию для производства полезных продуктов ведутся в Российской Федерации недостаточно интенсивно.

Задача снижения выбросов кислых газов (SO_2 и NO_x), являющихся парниковыми газами, значительно актуализировалась после ратификации Российской Федерацией 21 сентября 2019 г. Парижского соглашения.

Решение задачи утилизации ОКС с получением минеральных азотных (сульфонитрат аммония (СНА)) и азотно-калийных удобрений (АКУ) позволит снизить себестоимость основной продукции заводов за счет отказа от стадии их регенерации. При этом повысится энергоэффективность и экологическая безопасность производства нитратов целлюлозы.

Целью диссертационной работы является научное обоснование и разработка технологии гранулированных азотных и азотно-калийных удобрений из отработанных кислотных смесей производства нитратов целлюлозы.

Для достижения указанной цели в работе были поставлены следующие **задачи**:

1. Определить влияние на количество органических примесей и фазовые составы удобрений технологических параметров нейтрализации (температура, время) отработанных кислотных смесей производства нитратов целлюлозы аммиаком и/или гидроксидом калия и технологических параметров выпаривания (температура, давление) растворов солей.

2. Определить физические параметры (влагопоглощение, статическую прочность, рН) полученных минеральных удобрений и сравнить их с параметрами промышленно выпускаемых удобрений.

3. Определить рациональные технологические параметры (время, температуру) полимеризации пролонгирующей добавки

карбамидоформальдегидного концентрата в количестве 10–30 % в азотных и азотно-калийных удобрениях.

4. Разработать лабораторные технологии получения гранулированных азотных и азотно-калийных удобрений из отработанных кислотных смесей производства нитратов целлюлозы с максимальным содержанием двойных солей, минеральных пролонгированных и модифицированных удобрений на их основе.

5. Определить закономерности влияния на физические параметры удобрений модифицирующих добавок при соотношении «Минеральное удобрение:Модифицирующая добавка» = 1:(0,01–0,03), выбранных из групп минеральных, органических, органоминеральных и полимерных добавок и сапропеля (10–50 %).

6. Оценить влияние разработанных удобрений на развитие зерновых культур в вегетационных опытах.

7. Разработать технологические схемы получения гранулированных азотных и азотно-калийных удобрений из отработанных кислотных смесей производства нитратов целлюлозы и их модификаций на основе лабораторных технологий.

Методология и методы исследования: в данной работе применен комплексный подход исследования системы «отходы – удобрение – растение»: предложен новый способ получения минеральных удобрений из отработанных кислотных смесей производства нитратов целлюлозы; учтены особенности методики проведения вегетационных опытов; использованы современные методы исследований: рентгенофазовый анализ, комплексный дифференциальный термический анализ, атомно-абсорбционный анализ.

Научная новизна:

— впервые установлено, что в азотно-калийном удобрении с соотношением компонентов $N:K_2O:S = 20,2:20,1:9,9$ %, полученном нейтрализацией отработанной кислотной смеси ($HNO_3:H_2SO_4 = 1:0,77$) аммиаком и KOH , при увеличении температуры выпаривания раствора с 20 до 90 °С массовая доля соли сложного состава $K(NH_4)_3(NO_3)_2SO_4$ повышается (с 33 до 58 %) за счет уменьшения массовой доли $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$ (с 24 до 13 %), KNO_3 (с 20 до 10 %) и всех остальных компонентов (с 23 до 19 %);

— экспериментально доказано, что удобрение полученное при нейтрализации отработанной кислотной смеси ($HNO_3:H_2SO_4 = 1:1,8$) аммиаком в зависимости от условий выпаривания раствора значительно меняет фазовый состав: при 20 °С оно представляет собой смесь $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$, $(NH_4)_2SO_4 \cdot 3NH_4NO_3$ и значительного количества $(NH_4)_2SO_4$, при повышении температуры до 90 °С содержание $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$ увеличивается в 2 раза (с 18 до 36 %) с одновременным

уменьшением в 2 раза $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ (с 34 до 17 %), при этом содержание $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ остается практически неизменным;

— экспериментально доказано, что удобрение, полученное при нейтрализации отработанной кислотной смеси ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:0,77$), рассчитанной на получение 100 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$, в зависимости от условий выпаривания раствора представляет собой смесь $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NH_4NO_3 , при повышении температуры выпаривания в интервале 20–90 °С содержание $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ остается неизменным (30–31 %), а содержание $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ возрастает (с 47 до 56 %) за счет уменьшения содержания $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (с 15 до 11 %) и NH_4NO_3 (с 8 до 2 %);

— предложен способ пролонгирования действия полученных азотных и азотно-калийных удобрений путем их смешения с карбамидоформальдегидным концентратом при оптимальных технологических параметрах процесса поликонденсации (45–55 °С, 20–30 мин).

Практическая значимость.

— разработан способ, рациональные условия получения и составы азотно-калийных удобрений из отработанных кислотных смесей производства нитратов целлюлозы (патент РФ № 2747779);

— рассчитаны эффективные с точки зрения энергозатрат и оптимального соотношения компонентов в азотных и азотно-калийных удобрениях концентрации отработанных кислотных смесей производства нитратов целлюлозы ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:(0,33-2,50)$, H_2O не более 56 %);

— разработаны технологические схемы производства предлагаемых азотных и азотно-калийных удобрений, пролонгированных и модифицированных минеральных удобрений на их основе;

— установлено, что по физическим параметрам предлагаемые удобрения не уступают или превышают аналогичные показатели промышленных удобрений (прочность выше в 1,1–2,5 раза, влагопоглощение (за 28 суток) значительно ниже аммиачной селитры, уровень pH растворов (1–10 %) находится на уровне значений pH технического сульфата аммония);

— определены физические параметры полученных азотных и азотно-калийных удобрений с добавкой сапропеля, пролонгированных карбамидоформальдегидным концентратом и модифицированных различными связующими;

— произведен выпуск опытной партии пролонгированного азотного удобрения с использованием карбамидоформальдегидного концентрата на оборудовании НИПИ «ТЕХНОПОЛИС» (г. Казань, 2020 г.);

— результаты диссертационного исследования внедрены в учебный процесс ФГБОУ ВО «КНИТУ» для подготовки инженеров по специальности 18.05.01 «Химическая технология энергонасыщенных материалов и изделий» по дисциплине «Переработка энергонасыщенных материалов в изделия» и магистров по направлению 15.04.02 «Технологические машины и оборудование» по дисциплине «Технология и оборудование защиты окружающей среды».

Положения, выносимые на защиту:

— способ утилизации отработанных кислотных смесей производства нитратов целлюлозы с получением азотных и азотно-калийных удобрений (нейтрализация 30–45 минут при pH 7,5–8,0, выпаривание при температуре 80–90 °С и давлении — 20–60 кПа);

— способы пролонгирования действия удобрений путем дополнительного внесения карбамидоформальдегидного концентрата (10–30 %);

— рациональные технологические схемы получения гранулированных азотных и азотно-калийных удобрений из отработанных кислотных смесей производства нитратов целлюлозы, а также их модификаций.

Личный вклад автора заключается в постановке и проведении экспериментальных и теоретических исследований, обработке и анализе экспериментальных данных, обсуждении результатов и формулировке итоговых выводов и заключений, разработке технологических схем, написании публикаций по теме диссертации и участии в конференциях различного уровня.

Апробация работы.

Основные положения и результаты диссертационной работы доложены на: IV Всероссийской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (Кемерово, 2018); Международной научно-технической конференции «Инновационные подходы в решении современных проблем рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды» (Алушта, 2019); XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019); 10-й Международной научно-технической конференции «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (Омск, 2020); 2-й Международной научной конференции «Приоритетные направления инновационной деятельности в промышленности», (Казань, 2020); Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов "Молодежная наука 2020: технологии, инновации" (Пермь, 2020); XIV Международная конференция аспирантов и студентов «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» (Донецк, 2020); Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием «Инновационное развитие техники и технологий в

промышленности (ИНТЕКС-2020)» (Москва, 2020); Всероссийская научная конференция с международным участием «Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире» (Казань, 2021).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 15 научных трудов, из них 2 статьи в журналах из перечня ВАК, 2 статьи, индексируемые базой Scopus и 1 свидетельство о государственной регистрации изобретения.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из 5 глав, выводов и приложений, изложена на 142 страницах, включает 31 таблицу, 42 рисунка. Список использованной литературы включает 158 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, указаны основные методы исследования, приведены научная новизна, практическая значимость, показаны положения, выносимые на защиту, представлен личный вклад, указана структура и объем диссертации.

В **первой главе** приведен литературный обзор по существующим и перспективным методам утилизации ОКС производства НЦ: регенерации кислот, получения из них полезных продуктов; состояние производства и применения минеральных удобрений в Российской Федерации; перспективным технологиям получения минеральных удобрений с использованием кислотных отходов; модификации и пролонгировании действия удобрений.

Во **второй главе** представлены методики и приборы, с помощью которых проводились исследования удобрений; приведены характеристики исходных веществ, структурная лабораторная схема получения удобрений, описан ход проведения экспериментальных исследований и подходы по метрологической оценке их результатов.

В **третьей главе** представлены условия получения и составы азотных и азотно-калийных удобрений, а также их основные физические параметры.

На основе материальных и тепловых балансов регенерации ОКС и литературных данных равновесных концентраций паров HNO_3 над смесью кислот получена линия эффективной денитрации (рисунок 1). Режимы нейтрализации ОКС не требующие подвода внешнего тепла представлены на рисунке 2.

Предложены два наиболее эффективных с точки зрения снижения энергозатрат, затрат на техническое обслуживание и капитальный ремонт аппаратов регенерации и газоочистки решения утилизации ОКС:

1) полный отказ от концентрирования H_2SO_4 с проведением процесса денитрации только для ОКС, не требующих дополнительного введения 92% H_2SO_4 в колонну денитрации. Из образующейся при этом в кубе колонны

денитрации 68% H_2SO_4 возможно получение сульфата аммония, а из ОКС коллоксилина, вытесненных и транспортных кислот получение СНА или АКУ;

2) полный отказ от регенерации ОКС любых концентраций и направление их на производство гранулированных или жидких СНА или АКУ.

Нейтрализацией ОКС аммиаком возможно получение азотных удобрений в виде СНА с различным соотношением компонентов – NH_4NO_3 и $(NH_4)_2SO_4$, которые могут взаимодействовать между собой с образованием двойных солей $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$ и $(NH_4)_2SO_4 \cdot 3NH_4NO_3$. При этом предпочтительно получение состава $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$ из-за его большей устойчивости к детонации.

Представлены материальные балансы получения оптимизированных по содержанию N, K и S азотных и азотно-калийных удобрений. Оптимизацию составов удобрений по содержанию элементов питания проводили в таблицах материальных балансов (Excel). При этом основными критериями оптимизации были: для СНА – N:S = 1:(0,2–0,6) мас., для АКУ – N:K₂O = 1:(0,5–1,5) мас. при min N = 20 %.

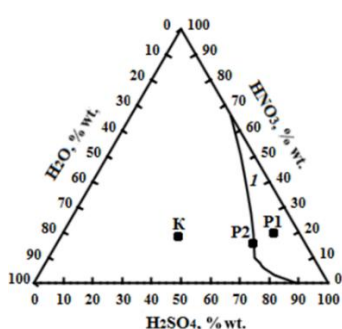


Рисунок 1 – Линия эффективной денитрации ОКС:
 К – ОКС коллоксилина
 P1 – ОКС пироксилина №1
 P2 – ОКС пироксилина №2

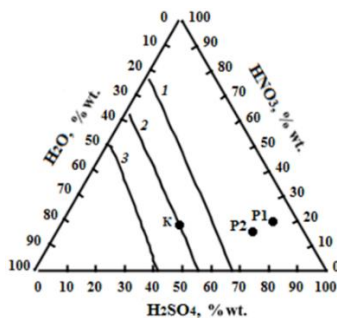


Рисунок 2 – Режимы нейтрализации ОКС не требующие подвода внешнего тепла:
 1 – аммиачной водой, с использованием тепла нейтрализации; 2 – аммиаком, без использования тепла нейтрализации; 3 – аммиаком, с полным использованием тепла нейтрализации

Расчетами показано, что оптимальным соотношением кислот $HNO_3:H_2SO_4$ для получения СНА = 1:(0,3–1,8) а для получения АКУ = 1:(0,3–2,5). Анализ режимов нейтрализации (рисунок 2) показывает, что при содержании воды более 56 % эффективно получать жидкие комплексные удобрения.

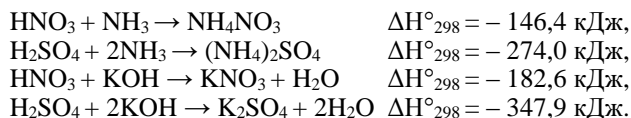
Результаты исследования кинетики разложения нитратов целлюлозы (N = 10,2 %) при различных условиях нейтрализации ОКС аммиачной водой представлены в таблице 1:

Таблица 1 – Зависимость потери массы НЦ от времени нейтрализации и избытка аммиачной воды

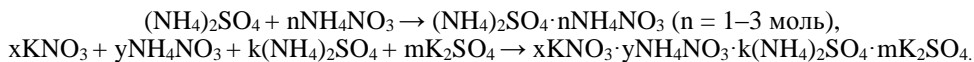
Избыток аммиачной воды, %	Время нейтрализации, мин					
	30		45		60	
	N, %	Δm , %	N, %	Δm , %	N, %	Δm , %
0	9,17	4,85	8,63	7,22	8,26	8,78
4	8,30	8,61	7,51	11,78	6,82	14,40
8	6,76	14,59	5,45	19,13	4,39	22,48

Анализ показывает, что при нейтрализации ОКС, требование максимально допустимого содержания органических веществ (0,4%) достигается при избытке аммиака в пределах 4–8 % и температуре нейтрализации 103–150 °С в течение 30–45 мин (при этом содержание азота в НЦ становится менее 7 %).

При нейтрализации ОКС, в зависимости от вида нейтрализатора (NH_3 , KOH), образуются следующие соли:



Продукты нейтрализации, в зависимости от условий выпаривания (температура и давление), могут кристаллизоваться в виде сложных солей:



Образцы азотных и азотно-калийных удобрений с различным соотношением элементов питания (N:S и N:K:S) получали по схеме, представленной на рисунке 3.

Для проведения дальнейших исследований отобрали образец азотного удобрения с оптимальным соотношением N:S = 1:0,3 мас. (образец ЧНА-7, N:S = 30:8,9 % мас.) и образец азотно-калийного удобрения с минимально допустимым соотношением N:K₂O = 1:0,5 мас. (образец АКУ-3, N:K₂O:S = 21,1:10,4:16 % мас.).

В указанных образцах, по данным атомно-абсорбционного анализа, содержится достаточно большое количество продуктов коррозии материалов оборудования (Al, Fe, Cr, Mn – в пределах 30–630 мг, Sr, Cu, Ni – 1–7 мг). Хотя общее содержание металлов может достигать ~0,13%, их негативного влияния на физические свойства удобрения не обнаружено.

По данным рентгенофазового анализа (РФА) азотные удобрения представляют собой смесь двойных солей сульфата и нитрата аммония $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3]$ с примесью небольших количеств простых солей $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{NH}_4\text{NO}_3]$. Азотно-калийные удобрения

также содержат KNO_3 , K_2SO_4 и сложные соли состава: KNH_4SO_4 , $K(NH_4)_3(NO_3)_2SO_4$ и $K_2(NH_4)_2(NO_3)_2SO_4$.

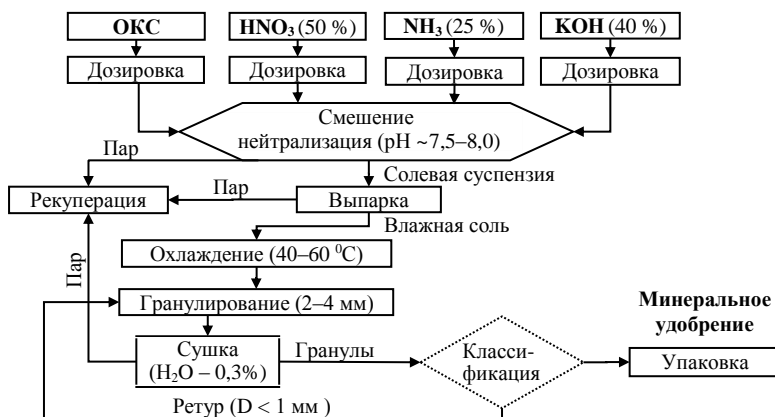


Рисунок 3 – Блок-схема получения азотных и азотно-калийных удобрений из ОКС

Проведенный РФА удобрения полученного при нейтрализации ОКС ($HNO_3:H_2SO_4 = 1:1,8$, образец СНА-2, N:S = 25,5:16,8 %) аммиаком показывает, что при увеличении температуры выпаривания от 20 до 90 °С (таблица 2, рисунок 4) увеличивается содержание $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$ и уменьшается содержание $(NH_4)_2SO_4 \cdot 3NH_4NO_3$.

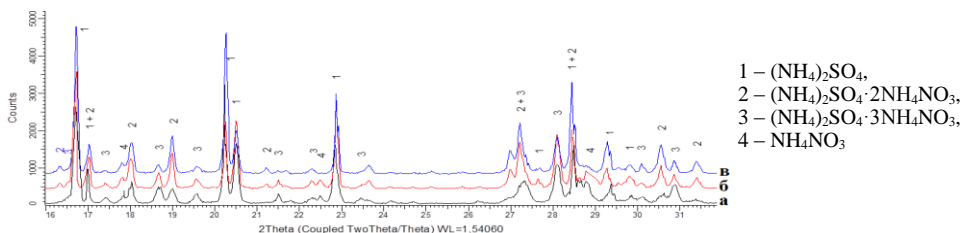


Рисунок 4 – РФА образца азотного удобрения СНА-2, выпаренного при температурах: а – 20 °С, б – 55 °С, в – 90 °С

Проведенный РФА удобрения, полученного при нейтрализации ОКС ($HNO_3:H_2SO_4 = 1:0,77$) рассчитанной на получение 100 % $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$ аммиаком (образец СНА-4, N:S = 28,8:11,0 %) показывает, что с увеличением температуры выпаривания от 20 до 90 °С (таблица 2, рисунок 5) количество двойной соли $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$ практически не меняется при одновременном росте количества двойной соли $(NH_4)_2SO_4 \cdot 3NH_4NO_3$. Содержание $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4NO_3 незначительно и уменьшается с ростом температуры.

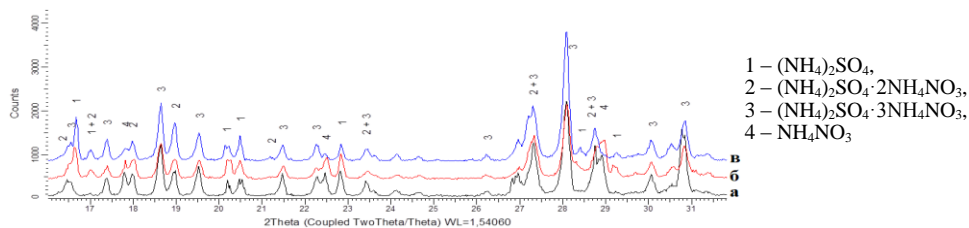


Рисунок 5 – РФА образца азотного удобрения СНА-4, выпаренного при температурах: а – 20 °С, б – 55 °С, в – 90 °С

Анализ данных РФА азотно-калийного удобрения ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:0,77$, образец АКУ-7, $\text{N}:\text{K}_2\text{O}:\text{S} = 20,2:20,1:9,9$ %) показывает, что массовая доля соли $\text{K}(\text{NH}_4)_3(\text{NO}_3)_2\text{SO}_4$, при увеличении температуры кристаллизации от 20 до 90 °С (таблица 2, рисунок 6), увеличивается (с 33 до 58 %), при этом соль $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ практически отсутствует, а содержание двойной соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ и простых солей NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KNO_3 , K_2SO_4 , уменьшается почти в 2 раза (с 61 до 33%).

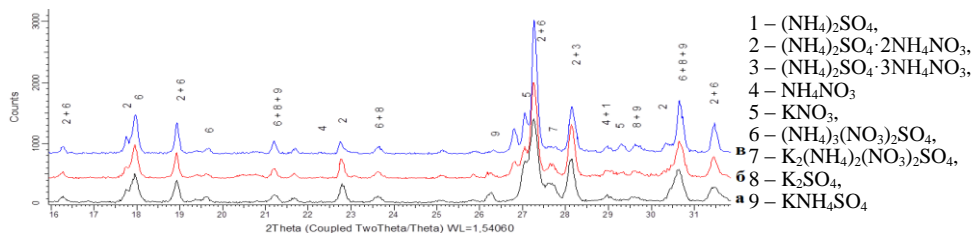


Рисунок 6 – РФА образца азотно-калийного удобрения АКУ-7, выпаренного при температурах: а – 20 °С, б – 55 °С, в – 90 °С

Таблица 2 – Составы азотных и азотно-калийных удобрений в зависимости от условий выпаривания

Соединение	Азотные удобрения						Азотно-калийное удобрение (АКУ-7), % мас.		
	СНА-2, % мас.			СНА-4, % мас.			20 °С	55 °С	90 °С
	20 °С	55 °С	90 °С	20 °С	55 °С	90 °С			
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	46	46	44	15	14	11	5±2	3±1,2	1±0,4
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$	18	30	36	30	31	31	24±4,8	21±4,2	13±2,6
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$	34	20	17	47	48	56	< 1	< 1	< 1
NH_4NO_3	2	4	3	8	7	2	4±1,6	3±1,2	3±1,2
KNO_3	—	—	—	—	—	—	20±3	14±2,8	10±2,0
$\text{K}(\text{NH}_4)_3(\text{NO}_3)_2\text{SO}_4$	—	—	—	—	—	—	33±6,6	43±8,6	58±11,6
$\text{K}_2(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_2\text{SO}_4$	—	—	—	—	—	—	4±1,6	3±1,2	3±1,2
K_2SO_4	—	—	—	—	—	—	8±3,2	8±3,2	6±2,4
KNH_4SO_4	—	—	—	—	—	—	1±0,4	4±1,6	5±2

Как видно из таблицы 2, при увеличении температуры выпаривания количество двойных солей, которые являются более предпочтительными, возрастает либо остается неизменным.

Для гранулирования удобрений особенно важными являются сохранение постоянства физических свойств, при постоянно меняющихся условиях хранения. Установлено, что при хранении образца СНА-4 (в течение 1 месяца) при нормальных условиях в негерметичной таре наблюдается изменение фазового состава – содержание $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ возрастает с 56 до 62 %.

Известно, что двойные соли имеют более высокую температуру фазовых переходов (температура плавления, разложения), что особенно важно для удобрений, содержащих NH_4NO_3 (рисунок 7):

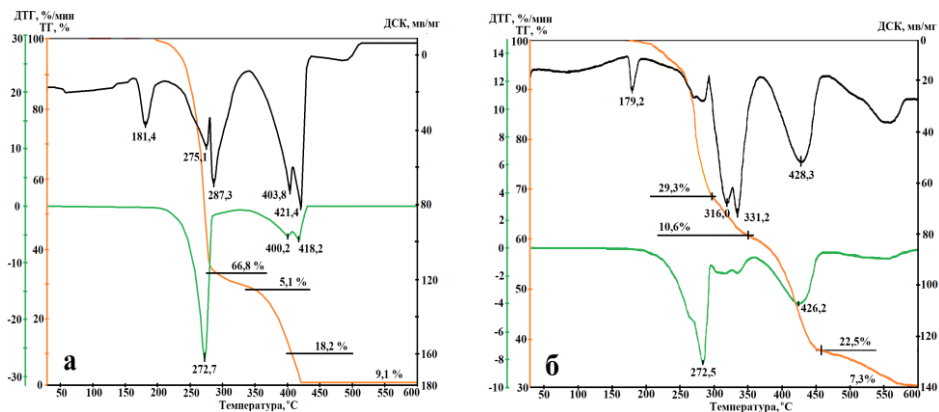


Рисунок 7 – Термоаналитические зависимости ТГ-ДТГ, ДСК азотного и азотно-калийного удобрений: а – СНА-7, б – АКУ-3

Как видно из рисунка 7а, NH_4NO_3 в азотном удобрении представлен в виде двойных солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$, что подтверждается отсутствием пика при температуре 126 °С, характеризующем переход NH_4NO_3 в кристаллическую фазу I. При этом температура плавления смеси смещена вправо до 181,4 °С (температура плавления NH_4NO_3 = 175 °С), что дополнительно характеризует образец как смесь двойных солей.

Термический анализ образца АКУ-3 (рисунок 7б) показывает, что пик температуры плавления двойной соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ равен 179,2 °С. При этом температура 260,5 °С соответствует пику инконгруэнтного плавления сложной соли $\text{K}(\text{NH}_4)_3(\text{NO}_3)_2\text{SO}_4$, а пик на 331 °С соответствует температуре плавления KNO_3 .

К наиболее важным физическим свойствам для потребителей гранулированных удобрений относятся прочность, слеживаемость и пылеобразование. Данные сравнительной оценки основных показателей

качества полученных удобрений: СНА (образец СНА-7, N:S = 30:8,9 %) и АКУ (образец АКУ-3, N:K₂O:S = 21,1:10,4:16 %) представлены на рисунках 8 и 9.

Как видно из рисунков 8 и 9, влагопоглощение АКУ по сравнению с СНА имеет значительно низкое значение (~37 % и ~55 % при влажности воздуха 90 %). При этом прочность гранул АКУ выше примерно в 1,4 раза, а время растворения в 1,5 раза (при Ж:Т = 9:1 мас. d = 2,5 мм., гранулы азотного удобрения – 9 с, азотно-калийного – 14 с).

Следует отметить, что прочность гранул СНА и АКУ выше прочности гранул промышленных образцов аммиачной селитры и карбамида в 1,1–2,5 раза, при этом влагопоглощение выше влагопоглощения карбамида и значительно ниже чем у аммиачной селитры. Величина рН 1–10 % растворов находится на уровне промышленного сульфата аммония.

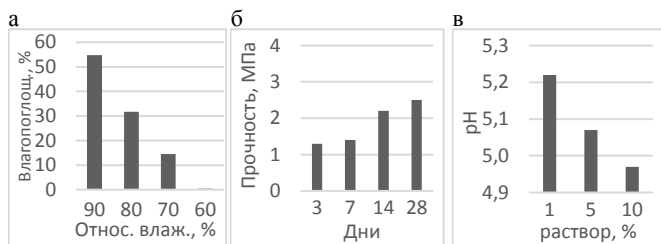


Рисунок 8 – Основные физические свойства азотного удобрения:
а – влагопоглощение;
б – статическая прочность,
в – рН раствора

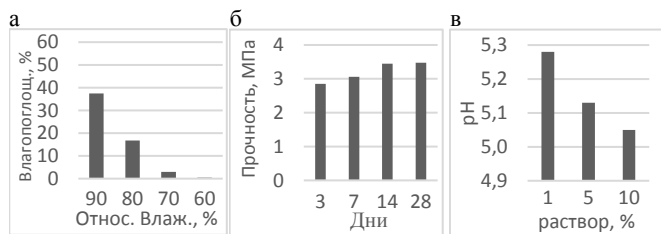


Рисунок 9 – Основные физические свойства азотно-калийного удобрения:
а – влагопоглощение;
б – статическая прочность,
в – рН раствора

Модифицирование полученных азотного и азотно-калийного удобрений проводили с целью улучшения их основных показателей качества (уменьшение скорости растворения и влагопоглощения, увеличение прочности гранул и т.д.) с использованием различных неорганических и органических связующих (жидкое стекло, бентонит, мука твердых сортов пшеницы и т.д.). Показано, что в случае добавки связующих можно добиться увеличения рН 1–10 % растворов удобрений на 0,1–0,8 единиц (рН 10 % раствора АКУ достигает 5,1). Прочность гранул при этом возрастает в 1,1–2,7 раза (максимальная прочность при соотношении «удобрение:бентонит» = 1:0,03 мас. – 7,4 МПа), а время их растворения увеличивается до 3,8 раз.

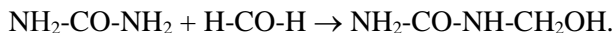
В настоящее время значительно возрос интерес потребителей к минеральным удобрениям, модифицированным органическими

компонентами (в соответствии с требованиями так называемой «зеленой технологии»). В целях получения минерального гуматизированного удобрения с микроэлементами предложено использовать сапропель.

Показано, что при соотношении «удобрение:сапропель» = 1:(0,1–1) мас. получается практически нейтральное удобрение (рН ~5,7–6,1), прочность гранул которых выше в ~3–5 раз (максимальная прочность при соотношении «удобрение:сапропель» = 80:20 мас. достигает 12,7 МПа). Время растворения гранул по сравнению с гранулами исходных азотного и азотно-калийного удобрений возрастает в 5–15 раз, а влагопоглощение при этом значительно уменьшается (что снижает возможность слеживания при хранении).

С учетом возросшего интереса потребителей к медленнорастворимым (пролонгированным) удобрениям, предложен способ уменьшения скорости растворения гранул получаемых удобрений. По аналогии с известной технологией получения пролонгированного карбамидформальдегидного удобрения (КФУ), указанные удобрения (образцы СНА-7 и АКУ-3) были обработаны карбамидформальдегидным концентратом КФК-85 («формальдегид:карбамид:вода» = 60:25:15 % мас.).

Сущность получения минеральных пролонгированных удобрений (МПУ) заключается в смешении исходных удобрений с КФК-85 и нагреве смеси. При этом благодаря повышению температуры в кислой среде (рН < 7) происходит взаимодействие компонентов с образованием менее растворимого монометилкарбамида – ММК (растворимость карбамида – 51,8 г/100 г воды, ММК – 40 г/100 г Н₂О):



Для полного взаимодействия компонентов с образованием ММК (при соотношении «карбамид:формальдегид» = 1:1 моль или 1:0,5 мас.) необходимо вносить недостающее количество карбамида (при этом получается удобрение, содержащее все 3 основные формы азота – NH₄, NO₃, NH₂). С увеличением количества вносимого карбамида возможно получение удобрения с регулируемой скоростью растворения (при соотношении «карбамид:формальдегид» = 2:1 моль образуется малорастворимый метилендикарбамид: C₃H₈N₄O₂, N = 42,4 %, растворимость всего 1,3 г/100 г Н₂О)

В опытах количество карбамидоформальдегидной смеси (КФС) «КФК-85:карбамид» = 1:1 мас. варьировали в пределах 10–30 % мас. При этом КФС добавляли двумя способами:

- 1 – смешение КФС с продуктом выпаривания нейтрализованной ОКС;
- 2 – смешение КФС с продуктами нейтрализации ОКС в виде раствора перед выпариванием.

Необходимое время полимеризации при добавлении КФС к азотному и азотно-калийному удобрению определяли путем периодического отбора и

измерения прочности гранул ($d \sim 2,5$ мм, минимальная прочность гранул 1 МПа) (рисунок 10).

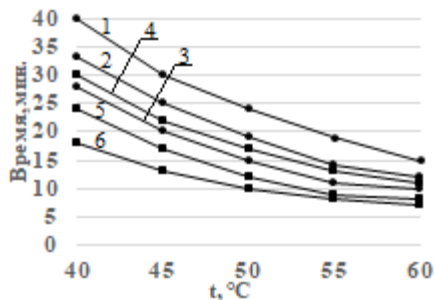


Рисунок 10 – Продолжительность полимеризации МПУ в зависимости от соотношения «удобрение:КФС» смеси азотного (кривые 1–3) и азотно-калийного удобрений (кривые 4–6) с КФС:

- 1 – СНА-7:КФС =70:30
- 2 – СНА-7:КФС =80:20
- 3 – СНА-7:КФС =90:10
- 4 – АКУ-3:КФС =70:30
- 5 – АКУ-3:КФС =80:20
- 6 – АКУ-3:КФС =90:10

На основе анализа данных, представленных на рисунке 10, можно утверждать, что оптимальная температура достаточной поликонденсации составляет $\sim 45\text{--}55$ $^\circ\text{C}$ (в течение $\sim 20\text{--}30$ мин).

Анализ полученных данных показывает, что прочность гранул в обоих случаях резко возрастает (в 2–5 раз), однако pH 1–10 % раствора МПУ полученного по первому способу существенно снижается (на 0,1–0,3 ед.). Следовательно, более предпочтительным является второй способ получения МПУ.

Продолжительности растворения гранул азотных и азотно-калийных удобрений пролонгированного действия также зависит от способа получения (рисунок 11).

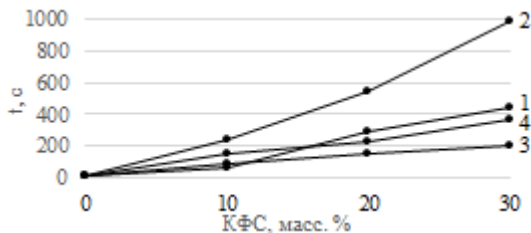


Рисунок – 11. Зависимость времени растворения МПУ от способа получения:

- 1. СНА-7:КФС способ 1
- 2. АКУ-3:КФС способ 1
- 3. СНА-7:КФС способ 2
- 4. АКУ-3:КФС способ 2

Анализ полученных данных (рисунок 11) показывает, что максимальная продолжительность растворения наблюдается у пролонгированных азотно-калийных удобрений (кривая 2), полученных по способу 1 (время растворения увеличивается в 20–70 раз относительно исходного удобрения).

Для выбора оптимального способа гранулирования МПУ были проведены предварительные опыты с чистым $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (основной компонент СНА) при добавлении к нему небольшого количества КФС с последующим гранулированием различными способами: дроблением, экструзией и компактированием. Установлено, что при соотношении «сульфат

аммония:КФС» = 80:20 мас. во всех вариантах продолжительность достижения максимальной прочности была равна 3–7 суток (в пределах 2,5–3 МПа), а в случае гранулирования промышленным гранулятором-компактором прочность возрастала на 20–30 %.

В **четвертой главе** приводятся результаты исследований по оценке агрохимической эффективности полученных азотного и азотно-калийного удобрений в вегетационных опытах (таблица 3), проведенных с целью коррекции их составов (критерием качества была прибавка массы зерна относительно контроля). Опыты проводили на характерной для Республики Татарстан дерново-подзолистой почве со средним содержанием азота (N = 200 мг/кг, гумус – 2,7 %), обеспеченность фосфором и калием была высокой (P₂O₅ = 175 мг/кг, K₂O = 200 мг/кг).

Таблица 3 – Влияние азотных и азотно-калийных удобрений на урожай пшеницы (сорт «Хаят», доза азота N = 150 мг/кг, масса почвы – 10 кг)

Вариант (удобрение)	N:P ₂ O ₅ :K ₂ O (Mg, S), % мас.	m _{уд.} , г	Масса зерна, г/сосуд	Масса 1000 зерен, г
1. Контроль	—	0	40,11	39,9
2. Аммиачная селитра (АС)	34:0:0	4,4	67,7 (+69 %)	49,1 (+23 %)
3. Карбамид	46:0:0	3,3	54,6 (+36 %)	48,8 (+22 %)
4. Карбамид : АС (1:1 мас.)	40:0:0	3,8	59,0 (+47 %)	44,5 (+11 %)
5. (NH ₄) ₂ SO ₄	21:0:0 (S=24)	7,1	55,6 (+39 %)	47,9 (+20 %)
6. Азотное удобрение (СНА-7)	30:0:0 (S=9)	5	53,5 (+33 %)	46,8 (+17 %)
7. Азотно-калийное удобрение (АКУ-3)	21:0:10 (S=16)	7,5	47,4 (+18 %)	44,6 (+12 %)
8. KNO ₃	14:0:47	10,7	52,4 (+31 %)	48,5 (+21 %)
9. KNO ₃ : NH ₄ NO ₃ (2:3 мас.)	26:0:19	5,8	53,1 (+32 %)	43,2 (+8 %)
10. промышленное NPK удобрение (13:19:19)	13:19:19	11,5	55,1 (+37 %)	46,2 (+16 %)

Для пшеницы биологический вынос («зерно+солома») элементов питания – NPK определяется соотношением N:P₂O₅:K₂O = 2,9:1:1,3 мас. При внесении одной дозы азота в данную почву соотношение NPK в ней смещается в оптимальную область, а дополнительное внесение K₂O (в составе азотно-калийного удобрения) приводит к избытку калия при недостатке азота:

Исходное 1 доза N 1 доза K₂O

N:P₂O₅:K₂O 1,14:1:1,14 мас. → 2:1:1,14 мас. → 2:1:1,7 мас.

Этим объясняется значительная прибавка массы зерна в опыте с внесением азотного удобрения СНА-7 и относительно низкий результат в опыте с внесением азотно-калийного удобрения АКУ-3.

В **пятой главе** представлены технологические схемы получения минеральных удобрений из ОКС производства НЦ:

- технологическая схема получения гранулированных и жидких азотных и азотно-калийных удобрений;
- технологическая схема получения минеральных пролонгированных удобрений с использованием карбамидоформальдегидного концентрата (рисунок 12);
- технологическая схема модифицирования азотных и азотно-калийных удобрений с использованием различных связующих и сапропеля.

Во всех предлагаемых технологиях приводятся оптимальные входные параметры, обеспечивающие получение продуктов требуемого состава и заданной скорости растворения.

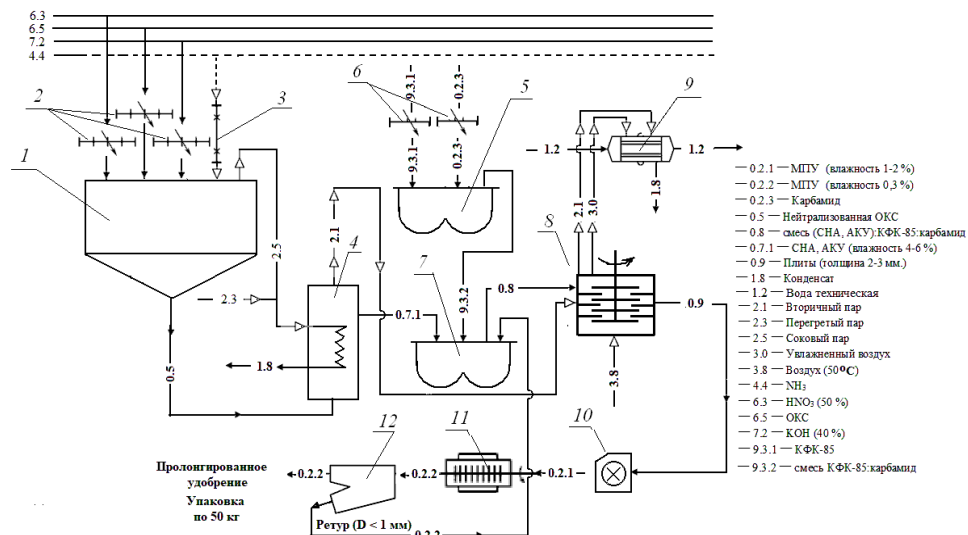


Рисунок 12 – Принципиальная технологическая схема получения МПУ:

1 – нейтрализатор, 2 – дозаторы кислот, 3 – дозатор газообразного аммиака, 4 – вакуум-выпарной аппарат, 5, 7 – мешалка, 6 – дозаторы весовые, 8 – сушилка полочная, 9 – конденсатор, 10 – дробилка молотковая, 11 – сушилка конвекционная, 12 – классификатор (вибрационное сито)

Оптимальные параметры технологии при этом следующие:

- стадия нейтрализации: $T = 103\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30\text{--}45$ мин, избыток аммиака 4–8 %;
- стадия выпаривания: $T = 80\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{--}60$ кПа;
- стадия полимеризации: $T = 45\text{--}55\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 20\text{--}30$ мин.

Предлагаемая технология является энергоэффективной и в высокой степени экологичной в следствие замкнутого цикла оборота образующихся сокового пара при нейтрализации ОКС и вторичного пара при выпаривании в вакуум-выпарной установке. При этом соковый пар установки

нейтрализации используется в вакуум-выпарной установке и в теплообменных аппаратах (сушка гранулята, получение пролонгированных удобрений и т.д.), а образующийся конденсат – для нейтрализации кислых сточных вод производства нитратов целлюлозы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Теоретически обоснованы эффективные концентрации отработанных кислотных смесей ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:(0,33-2,50)$) для получения азотных и азотно-калийных удобрений, содержащих в больших количествах двойные соли и соли сложного состава: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$, $\text{K}(\text{NH}_4)_3(\text{NO}_3)_2\text{SO}_4$ и $\text{K}_2(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_2\text{SO}_4$. Эффективность удобрений подтверждена вегетационными опытами.

2. Азотно-калийное удобрение по физическим параметрам значительно превосходит азотное удобрение: влагопоглощение при относительной влажности воздуха 90 %, соответственно, ~37 % и ~55 %, прочность гранул больше в ~1,4 раза, а скорость растворения меньше в ~1,5 раза. Предлагаемые удобрения не уступают или превышают аналогичные показатели промышленных удобрений (прочность выше в 1,1–2,5 раза, влагопоглощение по сравнению с аммиачной селитрой значительно меньше, рН 10 % раствора находится на уровне рН технического сульфата аммония).

3. Модификация азотного и азотно-калийного удобрений с использованием различных неорганических и органических связующих приводит к значительному увеличению основных физических параметров: рН 1–10 % растворов — на 0,1–0,8 единиц, прочность гранул — в 1,1–2,7 раза, продолжительность растворения — в 1,3–3,8 раза.

4. Гуматизированное минеральное удобрение, полученное смешением предлагаемых удобрений с сапропелем (10–50 %) позволяет получить практически нейтральное удобрение (рН 1–10 % растворов — ~5,7–6,1) при этом прочность гранул возрастает до ~3–5 раз, а скорость растворения уменьшается в 5–15 раз.

5. Предложенное удобрение пролонгированного действия, полученное смешением исходных удобрений с карбамидоформальдегидным концентратом (10–30 %), имеет еще меньшую скорость растворения гранул (в 20–70 раз относительно исходных удобрений), гранулы обладают более высокой прочностью (в 2–5 раз), уменьшение рН растворов удобрений при этом незначительное (до 0,3).

6. Разработаны технологические схемы и рациональные технологические режимы процесса получения азотных и азотно-калийных удобрений, пролонгированных, модифицированных и жидких удобрений на их основе: нейтрализация в течение 30–45 минут и рН $\approx 7,5-8$, выпаривание при температуре 80–90 °С и давлении 20–60 кПа; оптимальная температура

поликонденсации карбамидоформальдегидной смеси ~45–55 °С при продолжительности ~20–30 мин.

Результаты диссертационного исследования внедрены в учебный процесс (акт, Приложение А). Исследования, проведенные в диссертационной работе, служат основой для регистрации технических условий на азотные и азотно-калийные удобрения. Способ получения минеральных удобрений, из отработанных кислотных смесей нитратов целлюлозы может быть распространен на другие производства, имеющие отходы в виде отработанных кислотных смесей подобного состава.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. **Фазуллин, Р.Х.** Определение содержания азота в сульфатонитратном удобрении, полученном из отработанной кислотной смеси производства нитратов целлюлозы / Р.Х. Фазуллин, Р.А. Халитов, Р.Х. Хузиахметов, А.А. Фазуллина // Вестник технологического университета. – 2020. – Т.23. – №2. – С.40–42.

2. **Фазуллин, Р.Х.** Упрочнение гранулированных азотных и азотно-калийных удобрений, содержащих серу с помощью добавок модификаторов / Р. Х. Фазуллин, Р. А. Халитов, Р.Х. Хузиахметов, А.А. Фазуллина // Вестник технологического университета. – 2021. – Т. 24. – № 4. – С. 89–91.

Статьи в изданиях, рецензируемых в Scopus и Web of science:

3. **Fazullin, R.Kh.** Granular nitrogen and nitrogen-potassium fertilizers containing sulfur from the spent acid mixture of nitrocellulose production / R.Kh. Fazullin, R.A. Khalitov, R.Kh. Khuziahmetov [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Krasnoyarsk, 2020. – V. 862 – P. 62034. – DOI 10.1088/1757-899X/862/6/062034.

4. **Фазуллин, Р.Х.** Анализ способов утилизации отработанных кислот производства нитратов целлюлозы / Р.Х. Фазуллин, Р.А. Халитов, Р.Х. Хузиахметов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2021. – № 3(393). – С. 147–153. – DOI 10.47367/0021-3497_2021_3_147.

Патенты, полезные модели:

5. Патент 2747779 Российской Федерации, МПК⁷ C 05 G 1/00 C 05 G 5/12 C 05 D 1/02 C 05 C 3/00 C 05 C 5/02. Гранулированное серосодержащее азотно-калийное удобрение и способ его получения / Р.Х. Хузиахметов, **Р.Х. Фазуллин**, Р.А. Халитов [и др.] // заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». – № 2020132516; заявл. 30.09.2020; опубл. 14.05.2021.

Статьи в прочих изданиях:

6. **Фазуллин, Р.Х.** Утилизация отработанных кислотных смесей производства нитратов целлюлозы / Р.Х. Фазуллин, Р.А. Халитов // Химия и химическая технология: достижения и перспективы: Материалы IV Всероссийской конф. – Кемерово: Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 2018. – С. 527.1–527.4.

7. **Фазуллин, Р.Х.** Утилизация отработанных кислотных смесей производства нитратов целлюлозы / Р.Х. Фазуллин, Р.А. Халитов, Р.Х. Хузиахметов //

Инновационные подходы в решении современных проблем рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды : Сб. докладов Международной науч.-технич. конф. – Алушта: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2019. – С. 125–129.

8. **Фазуллин, Р.Х.** Получение N(S)- и NK(S)- удобрений из отработанной кислотной смеси производства нитратов целлюлозы / Р.Х. Фазуллин, Р.А. Халитов, Р.Х. Хузиахметов // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – С.-П., 2019. – Т. 3. – С. 347.

9. **Фазуллин, Р.Х.** Получение удобрений из отработанной кислотной смеси производства нитратов целлюлозы / Р.Х. Фазуллин, Р.А. Халитов, Р.Х. Хузиахметов // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: Материалы 10-й Международной науч.-технич. конф. – Омск, 2020. – С. 35–36.

10. **Фазуллин, Р.Х.** Получение азотных и азотно-калийных удобрений из отработанной кислотной смеси производства нитратов целлюлозы / Р.Х. Фазуллин, Р.А. Халитов, Р.Х. Хузиахметов // Приоритетные направления инновационной деятельности в промышленности: Сб. научных статей по итогам второй международной науч. конф. – Казань, 2020. – Казань: ООО "Конверт", 2020. – С. 190–191.

11. **Фазуллин, Р.Х.** Агрохимическая эффективность минеральных удобрений при возделывании амаранта багряного / Р.Х. Фазуллин, Р.Х. Хузиахметов, Р.А. Халитов // Молодежная наука 2020: Технологии, инновации: Материалы Всероссийской науч.-практич. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов. – Пермь, 2020. – т.1 – С. 277–281.

12. **Фазуллин, Р.Х.** Получение гранулированного сульфонитрата аммония из отработанной кислотной смеси производства нитроцеллюлозы / Р.Х. Фазуллин, Р.А. Халитов // Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов: сб. материалов XIV международной науч. конф. аспирантов и студентов. – Донецк, 2020. – С. 29–30.

13. **Фазуллин, Р.Х.** Получение минеральных удобрений из отработанной кислотной смеси производства нитратов целлюлозы / Р.Х. Фазуллин, Р.А. Халитов, Р.Х. Хузиахметов // Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2020): сб. материалов Всероссийской науч. конф. молодых исследователей с международным участием. – Москва, 2020. – С. 62–64.

14. **Фазуллин, Р.Х.** Утилизация отработанной кислотной смеси производства нитроцеллюлозы с получением жидкого комплексного удобрения / Р.Х. Фазуллин, Р.Х. Хузиахметов, Р.А. Халитов [и др.] // Материалы Всероссийской науч. конф. с международным участием «Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире». – Казань, 2021. – С. 2006–2008.

15. **Fazullin, R.Kh.** Obtaining Sapropel-Based Organomineral Fertilizers from the Mixed Acids Spent in Producing Nitrocellulose / R.Kh. Fazullin, A.A. Fazullina, R.A. Khalitov [et al.] // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, Kazan, 2021. – V. 815 – P. 012027. – DOI 10.1088/1755-1315/815/1/012027