

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии PhD по специальности 6D072000 - Химическая технология неорганических веществ

Кыдыралиевой Азизы Досымбеккызы

на тему: «Совершенствование технологии аммиачной селитры с целью улучшения физико-химических и агрохимических характеристик»

Актуальность работы. Аммиачная селитра - универсальное удобрительное средство, находит широкое применение в сельскохозяйственной отрасли. Однако, в последние годы, ее стали применять в ограниченных количествах из-за множества проблемных фактов, обусловленных ее огне-, взрывоопасностью. В 2001 и 2003 годы имели место взрывы на производственных складах аммиачной селитры в городах Тулуза и Сеи-Ромен-ан-Жарес. В Северной Корее и на АО «Азот» в Грузии подобные случаи имели место в 2004 году при транспортировке аммиачной селитры, в результате нарушений правил технической эксплуатации в грануляционной башне. В 2005, 2007 и 2020 годы произошли взрывы на складе аммиачной селитры на Украине, в городе Бейрут в Ливане в морском порту. Поэтому в настоящее время, как перед производителями, так и потребителями этой важнейшей удобрительной продукции встали острые вопросы, обусловленные необходимостью повышения ее потребительских и агрохимических свойств за счет исключения ее взрыво- и огнеопасности. В этой связи, разработка новых технологических решений по усовершенствованию традиционной технологии производства аммиачной селитры путем перевода ее без коренной модернизации на выпуск на основе первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты, минерально-солевых добавок стабилизированных комплексных удобрений с улучшенными потребительскими, агрохимическими и физико-химическими свойствами, представляет собой актуальную задачу.

Связь с научно-исследовательскими работами и государственными программами. Диссертационная работа выполнена в соответствии с научным направлением Южно - Казахстанского университета имени М. Ауэзова, проводимым в рамках госбюджетной темы Б-16-02-03 НИР кафедры ХТНВ «Исследования по созданию альтернативно - инновационных технологий обогащения сырья и получения продуктов синтеза неорганических соединений из природных рудно-минеральных ресурсов и техногенных отходов различных отраслей промышленности» и по плану хоздоговора №2106 с АО «КазАзот» на тему: «Установление новых возможностей повышения агрохимической ценности, улучшения физико-химических и потребительских свойств аммиачной селитры».

Объекты исследования: аммиачная селитра (ГОСТ 2-2013); фосфоритная мука месторождений Чилисай и Кокжон; образцы аммиачной селитры улучшенного состава и свойств.

Цель и задачи исследования. Научно обоснованное усовершенствование традиционной технологии производства аммиачной селитры, которая

позволяет получить на ее основе стабилизированные удобрения с улучшенными потребительскими, агрохимическими и физико-химическими свойствами.

Для достижения цели диссертационных исследований решались нижеследующие задачи:

- исследование закономерностей кинетики и равновесия процессов термического разложения аммиачной селитры в растворах, азотно-кислотной абсорбции продукта термического разложения аммиачной селитры - аммиака, составление материальных балансовых сведений о их результатах;

- подбор композиционных и модифицирующих добавок к раствору аммиачной селитры, изучение их состава и свойств;

- изучение химизма и термодинамическое обоснование процессов, лежащих в основе получения аммиачной селитры улучшенного состава и свойств с использованием первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты и минерально - солевых добавок;

- планирование и постановка исследований по отработке режимных параметров, оптимизации изучаемых процессов по регулированию содержания питательных элементов в целевых продуктах;

- синтез экспериментальных образцов аммиачной селитры улучшенных характеристик и их анализ;

- усовершенствование технологии получения аммиачной селитры с улучшенными потребительскими и агрохимическими свойствами на основе первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты и минерально - солевых добавок;

- опытно - промышленные испытания разработанной технологии в условиях АО «КазАзот», ее ТЭО и выработка практических рекомендаций по внедрению разработки в производство;

Научная новизна работы:

1. Впервые установлены закономерности процесса термического разложения аммиачной селитры в растворах. Выяснено, что аммиачная селитра в растворах способна подвергаться термическому разложению, результируя в области комнатных температур степень термического разложения 0,1% при константе равновесия процесса $62 \cdot 10^{-7}$ моль/л, и при температуре 110°C - степень разложения 4,0%, константу равновесия $4751 \cdot 10^{-7}$ моль/л;

2. Установлено, что степень термического разложения аммиачной селитры в ее растворах зависит от концентрации: чем ниже концентрация аммиачной селитры в растворе, тем выше степень термического разложения, и наоборот. При концентрациях аммиачной селитры в растворе ниже 65% степень ее термического разложения превышает 6,0%, а при концентрациях выше 95 % - снижается практически до нуля;

3. Выяснено, что энергия активации процесса термического разложения аммиачной селитры в ее растворе составляет 4,07 Дж/моль, что данный процесс лимитируется диффузионным отводом продуктов термического распада аммиачной селитры в объем раствора;

4. Впервые в экспериментальной практике поставлены целевые исследования по получению достоверных балансовых данных о процессах термического разложения аммиачной селитры в ее кипящих растворах и полноценной утилизации продукта терморазложения аммиачной селитры - аммиака абсорбционным поглощением азотной кислотой. При этом установлено, что с увеличением концентрации азотной кислоты в сорбционном растворе степень разложения аммиачной селитры возрастает, и наоборот.

5. Выявлен и термодинамически обоснован химизм процессов, использованных в основе разработки усовершенствованной технологии получения аммиачной селитры улучшенного состава и свойств.

6. Предложена математическая модель расчетного определения удельных расходов аммиачной селитры, фосфоритной муки и хлорида калия для приготовления исходной суспензионной смеси; методом рототабельного планирования-моделирования второго порядка Бокса - Хантера получено адекватное уравнение регрессии для оценки соотношений питательных элементов в целевых продуктах; выполнена оптимизация процесса получения аммиачной селитры улучшенного состава и свойств.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты кинетических и равновесных исследований процессов термического разложения аммиачной селитры в ее кипящих растворах и абсорбционного поглощения азотной кислотой продукта терморазложения аммиачной селитры - аммиака;

- материальные балансовые сведения о результатах кинетических и равновесных исследований процессов термического разложения аммиачной селитры в ее кипящих растворах и абсорбционного поглощения азотной кислотой продукта терморазложения аммиачной селитры - аммиака;

- результаты комплексных исследований состава и свойств фосфоритной муки месторождений Чилисай, Кокжон, образцов целевых продуктов, представляющих собой аммиачную селитру улучшенного состава и свойств.

- химизм и термодинамика процессов, имеющих место в среде первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты в присутствии фосфоритной муки и хлорида калия;

- методика расчетного определения удельных расходов аммиачной селитры, фосфоритной муки и хлорида калия для приготовления исходной суспензионной смеси;

- результаты исследований по оптимизации влияния удельных расходных показателей аммиачной селитры, фосфоритной муки и хлорида калия на регулируемые соотношения питательных элементов - азота, пятиоксида фосфора и оксид калия в целевых продуктах;

- усовершенствованная технология получения аммиачной селитры улучшенного состава и свойств на основе первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты, фосфоритной муки и хлорида калия, ее материальные балансы;

- результаты опытно-промышленных испытаний усовершенствованной технологии получения аммиачной селитры улучшенного состава и свойств на основе аммонизированного раствора азотной кислоты, фосфоритной муки и хлорида калия;

- результаты ТЭО разработанной технологии, практические рекомендации по внедрению ее в практику работы действующего производства аммиачной селитры.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов работы обеспечена использованием современных методов - аналитические, кинетические, термодинамические, химические, комплексометрические, титрометрические, перманганатометрические, потенциометрические, фотоколориметрические, гравиметрические; приемов исследований - вычислительные, математические; традиционных способов проведения лабораторных и опытно - промышленных испытаний; современных технических средств - растрового электронного микроскопа (РЭМ) марки JEOL, JSM6490LV, спектрофотометра SPECORD 75, ИК-фурье спектрометра ShimadzuIRPrestige-21, рентгено-фазового анализатора ДРОН-3, дифференциально - термического (ДТА) анализатора THERMOSCAN-2, измерителя влажности Mettler Toledo, измерителя прочности гранул ИПГ-1М, подтвержденными анализами современной научно-технической информации.

Разработанная технология прошла опытно-промышленную апробацию на действующем производстве аммиачной селитры АО «КазАзот», результаты которой оформлены в виде актов опытных испытаний, протокола о намерениях внедрения практических рекомендаций в производство.

Апробация результатов работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на различных международных, республиканских, конференциях и симпозиумах: «Агропродовольственные пояса мегаполисов и сельскохозяйственная кооперация в Казахстане: проблемы, поиски и решения» (Шымкент, 2017); международная научно-практическая конференция «International science project» (Финляндия, г.Турку, 2018); V-я международная ежегодная конференция посвященная 75-летию ЮКГУ им. М. Ауэзова и 90-летию академика С.Т. Сулейменова «Промышленные технологии и инжиниринг» (Шымкент, 2018); конференция «Ауэзовские чтения-17: новые импульсы науки и духовности в мировом пространстве» (Шымкент, 2019). Результаты диссертационных исследований внедрены в учебный процесс подготовки бакалавров, магистрантов и PhD докторантов специальности 6Д072000 - «Химическая технология неорганических веществ» и подтверждены Актами внедрения результатов НИР, сертификатами об участии в серии интерактивных семинаров «Публикация и коммерциализация результатов научных исследований в отечественных и международных базах данных», «Актуальные вопросы управления и коммерциализации научно-исследовательских проектов».

Личный вклад докторанта состоит: в анализе литературных сведений, в патентном поиске по теме диссертационной работы, в постановке целей и задач исследований, в подборе методов исследований и анализов, в проведении теоретических и экспериментальных исследований, в обобщении их результатов и разработке новых технологических решений, в их опытно-промышленной апробации, в разработке практических рекомендаций по внедрению их в практику работы действующего производства аммиачной селитры, в подготовке и издании научных публикаций по работе, в оформлении актов внедрений результатов диссертационных работ в учебный процесс

Публикация результатов исследований. Основные положения выполненных диссертационных исследований опубликованы в 18 научных публикациях, в том числе 3 в международных научных журналах, входящих в базу данных Scopus, 4 в изданиях, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК, 7 статьей опубликованы в материалах международных конференций, в том числе 1 статья в материалах зарубежной конференции, 4 статьи в научных журналах других изданий. В их числе: International Journal of Engineering Research and Technology (Индия); Periodico Tche Quimica ARTIGO (TipodeManuscrito) (Бразилия); Bulletin of the Karaganda University; Вестник КазННТУ; «Химический журнал Казахстана»; «Вестник Казахстанско-Британского технического университета»; а также в сборниках международных и иных специализированных научно-технологических конференций: «Агропродо-вольственные пояса мегаполисов и сельскохозяйственная кооперация в Казахстане: проблемы, поиски и решения» (Шымкент, 2017); «International science project» (Финляндия, г. Турку, 2018); V-я международная ежегодная конференция, посвященная 75-летию ЮКГУ им. М. Ауэзова и 90-летию академика С.Т. Сулейменова «Промышленные технологии и инжиниринг» (Шымкент, 2018); «Ауэзовские чтения-17: новые импульсы науки и духовности в мировом пространстве» (Шымкент, 2019). По результатам исследований оформлены и поданы в Казпатент 4 заявок на изобретение.

Практическая значимость работы.

1. На основании выполненных исследований разработаны и предложены новые технологические решения по усовершенствованию традиционной технологии производства аммиачной селитры путем перевода ее на выпуск на основе первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты и минерально-солевых композиционных добавок - фосфоритной муки и хлорида калия новых продукционных образцов аммиачной селитры улучшенного состава и свойств, основное преимущество которых в отличие от аммиачной селитры, производимой традиционным способом, заключается в их термостабильности и высокой агрохимической ценности. Разработанная технология не требует коренной модернизации традиционной технологии производства аммиачной селитры, главным образом отличается от последней тем, что в ней исключены вторая стадия выпарки и донейтрализации аммонизированного раствора азотной кислоты. Поэтому разработанная

технология представляет собой упрощенный вариант действующей технологии производства аммиачной селитры.

2. Результатами настоящих исследований установлено, что новые производственные образцы аммиачной селитры улучшенного состава и свойств производятся на технологическом оборудовании действующего производства аммиачной селитры при соблюдении всех режимных параметров их работы по традиционной схеме.

3. Результаты обработки экспериментальных данных показали, что при одинаковых расходных показателях исходных сырьевых материалов - аммиака и азотной кислоты по усовершенствованной технологии единичная производительность производства аммиачной селитры стабилизированного состава, улучшенных агрохимических и физико-химических свойств по сравнению с традиционной технологией увеличивается в 1,5 и более раза.

4. Новый целевой продукт выпускается по существенно сниженной себестоимости, дает порядка 2,0 млрд тг в год годовой прибыли. При этом ожидаемый экономический эффект, в зависимости от ее состава, составит 3,61%-8,98%, и тем самым новый продукт может быть реализован с высокой добавленной стоимостью. Результаты опытно-промышленных испытаний разработанной технологии на опытной базе АО «КазАзот» убедительно подтвердили ее важную прикладную значимость и достаточно высокую эффективность.

5. Разработаны способы получения на основе первично упаренного аммонизированного раствора азотной кислоты и композиционных минеральных добавок - фосфоритной муки и хлорида калия новых образцов аммиачной селитры улучшенного состава и свойств с регулируемым соотношением питательных веществ в их составе. Поданы заявки на изобретения №2019/0638.1, №2020/0105.1, №2020/0108.1, №2019/0640.1 в Казпатент.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 138 страницах машинописного текста, содержит 57 таблицы, 57 рисунков. Работа состоит из введения, 7 разделов, заключения, списка использованных источников из 202 наименований и 24 приложений.