

*Вивчено хімічний склад та властивості шламу виробництва кальцієвої селітри. Досліджена технологія його переробки на азотне добриво. Запропонована технологія отримання дешевого азотного добрива на основі відходу виробництва кальцієвої селітри – вологого кальційвмісного шламу, який що включає екструзію вихідного шламу та двоступеневу сушку з використанням як сушильного агента вихлопних газів агрегату виробництва нітратної кислоти після рекупераційної турбіни*

*Ключові слова: кальційвмісний шлам, склад, добриво, кальцієва селітра, екструзія, сушка, вегетаційні випробування*

*Изучен химический состав и свойства шлама производства кальциевой селитры. Исследована технология его переработки на азотное удобрение. Предложена технология получения дешевого азотного удобрения на основе отхода производства кальциевой селитры – влажного кальцийсодержащего шлама. Эта технология включает экструзию исходного шлама и двухступенчатую сушку с использованием как сушильного агента выхлопных газов агрегата производства азотной кислоты после рекуперационной турбины*

*Ключевые слова: кальцийсодержащий шлам, состав, удобрение, кальциевая селитра, экструзия, сушка, вегетационные испытания*

# ТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ АЗОТНОГО ДОБРИВА З КАЛЬЦІЙВМІСНОГО ВІДХОДУ ВИРОБНИЦТВА КАЛЬЦІЄВОЇ СЕЛІТРИ

**С. В. Власян**

Аспірант\*

E-mail: Svetlana\_08.08.87@mail.ru

**А. Б. Шестозуб**

Кандидат технічних наук, доцент\*

E-mail: absh@ua.fm

**М. Д. Волошин**

Доктор технічних наук, професор\*

E-mail: voloshin@ua.fm

\*Кафедра хімічної технології

неорганічних речовин

Дніпродзержинський

державний технічний університет

вул. Дніпробудівська, 2,

м. Дніпродзержинськ, Україна, 51918

## 1. Вступ

Одним з найважливіших напрямків ресурсозберігаючої діяльності є використання відходів, раціональне застосування вторинних ресурсів, що дозволяє вирішувати цілий ряд економічних та екологічних проблем, включно, розширення сировинної бази промисловості, збільшення обсягу випуску продукції, зниження собівартості господарювання, запобігання забрудненню довкілля [1, 2].

## 2. Літературний огляд і постановка проблеми переробки вторинних ресурсів

До останнього часу процес відтворення вторинних ресурсів розглядався лише як доповнення загального процесу використання матеріальних ресурсів, в якості однієї з окремих характеристик цього процесу [3]. З цієї точки зору будь-який процес корисного застосування відходів безумовно є фактом раціонального використання загального ресурсного потенціалу, що призводить до економії повноцінної сировини і розширення сировинної бази. Разом з тим поняття раціонального використання вторинних ресурсів має включати й інший аспект: підвищення ефективності їх застосування (віддачі).

Наразі хімічна промисловість все ще утворює велику кількість відходів, що займають значні території. Тільки невелика їх частина є інертною відносно довкілля [4].

## 3. Мета і задачі дослідження

Одним з багатотоннажних кальційвмісних відходів є шлам виробництва кальцієвої селітри ПрАТ «Хімдивізіон» м. Дніпродзержинськ (Україна), що утворюється при фільтрації розчинів кальцієвої селітри (КС) [5] після нейтралізації вапняного молока нітратною кислотою, який заборонений для складування на відкритих сховищах, але містить цінні хімічні сполуки і елементи.

Його кількість за регламентом виробництва [6, 7] 144,2 кг/т 100-%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . За даними виробничих звітів за 2012 рік кількість шламу складає 86,3 кг/т готової продукції і коливається залежно від якості і походження сировинного негашеного вапна.

Для переробки цього шламу в дешеве кальційвмісне азотне добриво з лужним ефектом необхідно визначити фізико-хімічні властивості, хімічний склад як шламу, так і отриманого з нього добрива, розробити технологію його виробництва та оцінити агрохімічну ефективність.

**4. Дослідження фізико-хімічних властивостей сировини та одержаного добрива**

Зовнішньо шлам після фільтрування розчинів КС є однорідною гомогенною масою сіро-жовтого кольору, пастоподібного стану, без ознак розшарування і виділення води. рН його водної витяжки складає 8,5 - 9,5; насипна щільність 1,445÷1,550 кг/дм<sup>3</sup> при «ручному» наповненні місткості.

Хімічний склад і деякі властивості зразків шламів, відібраних впродовж більше 10 місяців, за даними [7, 8] представлені в табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад і характеристики шламу

Показники	№ зразка шламу				
	Вологість, %	40,0	40,8	41,5	39,6
рН водного витягу	8,5	8,7	9,3	9,5	9,0
Насипна щільність, г/см <sup>3</sup>	1,254	1,474	1,735	1,453	1,553
Активність по СаО і MgO, % на суху речовину	0,19	0,20	0,22	0,21	0,18
Вміст нітрату кальцію, % на суху речовину	63,5	65,9	83,5	75,4	81,7
Вміст зв'язаного азоту, % на суху речовину	10,8	11,3	14,3	12,9	14,0
Вміст водонерозчинного залишку, % на суху речовину	20,0	7,5	12,5	17,6	18,1
Вміст (у перерахунку на оксиди на суху речовину), %					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,36	-	-	2,59	5,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,94	-	-	2,39	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,063	0,07	0,065	-	-
CaO	21,60	22,5	28,5	25,75	27,9
MgO	11,00	5,0	6,5	3,66	-
K <sub>2</sub> O	0,10	0,17	0,15	сліди	0,55
Na <sub>2</sub> O	0,05	0,06	0,07	0,05	-
SiO <sub>2</sub>	-	-	-	8,44	31,7

Хімічний склад вивчених зразків шламу показує наявність не лише зв'язаного азоту в прийнятних для мінерального добрива кількостях [9], але і інших елементів живлення (Na, K, Ca, Mg, P), а вміст водонерозчинного залишку є передумовою для пролонгованої дії добрива.

Властивості шламу, який відбирається безпосередньо з фільтр-пресу, такі, що його використання як реагенту або добрива практично неможливе через велику пластичність і адгезію, зумовлених, значною мірою, високою вологістю.

Для практичного використання можливо, на основі виконаних лабораторних експериментальних досліджень і теоретичних розрахунків, запропонувати таку технологію: подавати вологий шлам на екструдер, а потім цей екструдат висушувати на барабанній сушарці (БС), висушений до вологості не більше 2 %

шлам подрібнювати, відділяти клас крупності від 1 до 4 мм, як кінцевий продукт. Більші відправляти на повторне подрібнювання, а дрібніші змішувати зі шламом та повертати на екструдер.

Можлива технологічна схема гранулювання, сушки, подрібнення і класифікації шламу наведена на рис. 1.

Шлам (вологість 40-50 %) зі стадії фільтрування розчинів Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> виробництва кальцієвої селітри поступає на склад 1, де відбувається його проміжне накопичення і зберігання. Попереднє подрібнення і формування шламу проводять в екструдері 2, в приймальний бункер якого подають шлам.

Екструдат далі поступає в стрічкову сушарку 3, в якій підсушується до вологості приблизно 20 %. Далі шлам поступає у барабанну сушарку 4, де відбувається остаточне висушування шламу. Висушений до вологості 1 - 2 % шлам із сушарки 4 спрямовується в дробарку 5. Подрібнений шлам далі спрямовується в грохот 6, де від нього відділяється фракція крупністю 1- 4 мм. Дрібніший шлам повертається назад на склад 1, а крупніший в дробарку 5. Пил, що утворюється в сушарках 3 і 4, дробарці 5, грохоті 6, уловлюється в циклоні 6 і повертається на переробку в екструдер 2. Сушильним агентом передбачається використовувати відпрацьовані хвостові гази агрегату неконцентрованої нітратної кислоти після турбіни рекуперації, температура яких 300 - 360 °С. Гази, після сушки і знепилювання, викидаються в існуючу висотну трубу виробництва нітратної кислоти.

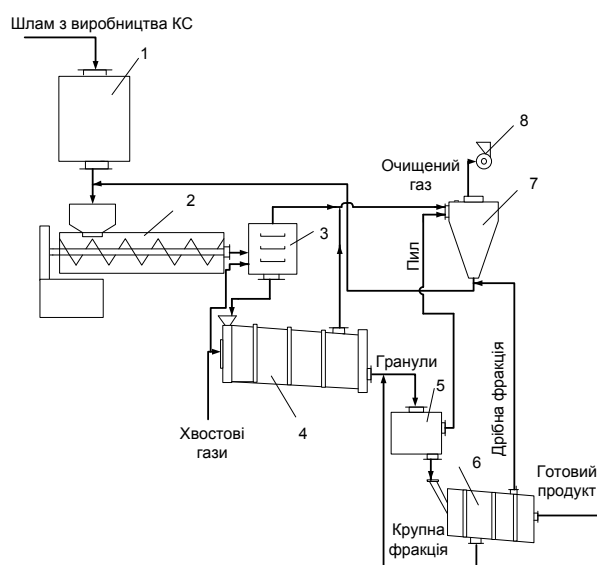


Рис. 1. Принципова схема одержання добрива з кальційвмісного відходу: 1 - склад шламу; 2 - екструдер; 3 - стрічкова сушарка; 4 - барабанна сушарка; 5 - дробарка; 6 - грохот; 7 - циклон; 8 - димосос

Для розробленої технології виконані необхідні теплові й матеріальні розрахунки для досягнення потужності виробництва 600 кг/год азотного добрива при вологості шламу на вході в стрічкову сушарку w<sub>0</sub>=40 %, на вході у барабанну сушарку w<sub>1</sub>=20 % і на виході - w<sub>2</sub>=2 %. Розрахована витрата сухого газу, який поступає з турбіни рекуперації агрегату виробницт-

ва неконцентрованої нітратної кислоти з температурою 300 °С становить 6135,0 кг/год. Такий варіант утилізації тепла вихлопних газів ефективніший ніж через утворення водяної пари в котлі утилізаторі та доцільний при організації переробки шламу в умовах комплексів азотних виробництв.

Склад та основні характеристики добрива зі шламу виробництва кальцієвої селітри представлені в табл. 2.

Таблиця 2

Характеристика азотного добрива отриманого зі шламу виробництва кальцієвої селітри

Показники	Значення показника
Зовнішній вигляд	Гранули сірого або світло-коричневого кольору
Гранулометричний склад:	
Масова частка гранул 1-4 мм, %, не менше	93,0
Масова частка гранул менше 1 мм, %, не більше	7,0
Розсипчастість, %	100,0
Кут природного укосу, °	33
Вологість, %	Не більше 2,0
pH водного витягу	8,5 – 9,5
Насипна щільність, г/см <sup>3</sup> на суху речовину	1,2 – 1,4
Активність по Сао і MgO, % на суху речовину	0,20±0,02
Вміст нітрату кальцію, % на суху речовину	Не менше 61,5
Вміст зв'язаного азоту, % на суху речовину	Не менше 10,5
Вміст водонерозчинного залишку, % на суху речовину	10,0 – 20,0

Ефективність одержаного зі шламу гранульованого добрива визначали вегетаційними дослідженнями на прикладі вирощування пшениці. Дослідження проводили за наступною схемою [10]: 1 – без добрива; 2 – кальцієва селітра (фонове добриво); 3 - гранульоване добриво, одержане зі шламу виробництва кальцієвої селітри. У цій схемі варіант «без добрива» служить допоміжним контролем для визначення дії фонових добрив – кальцієвої селітри.

Для проведення вегетаційних досліджень у 12 емностей було посаджено по 15 зерен пшениці першого сорту. Вегетаційний період склав 20 днів, через кожні 10 днів проводилися спостереження за схожістю пшениці, а також вимірюванням висоти пшениці.

Результати вегетаційних дослідів наведені на рис. 2.

Встановлено, що через 10 днів вегетаційних досліджень, найкращий ступінь проростання пшениці спостерігається у пробі № 2 і 3 (фонове добриво, з додаванням 1,1 г – азотного добрива), такий же ефект спостерігали при визначенні середньої висоти росту пшениці. Найгірший результат спостерігається в пробі № 1 (без додавання добрив), середня висота росту пшениці складає 5 см.

Проаналізувавши отримані результати дослідження та порівняння агрохімічної ефективності

кальцієвої селітри та азотного добрива, можна дати наступні практичні рекомендації:

- Використовувати азотне добриво замість кальцієвої селітри, оскільки воно містить не менше 10,5 % зв'язаного азоту;
- Використовувати на кислому чорноземі, бо 10-20 % нерозчинного залишку і pH водної витяжки добрива 8,5-9,5, що говорить про його лужні властивості.

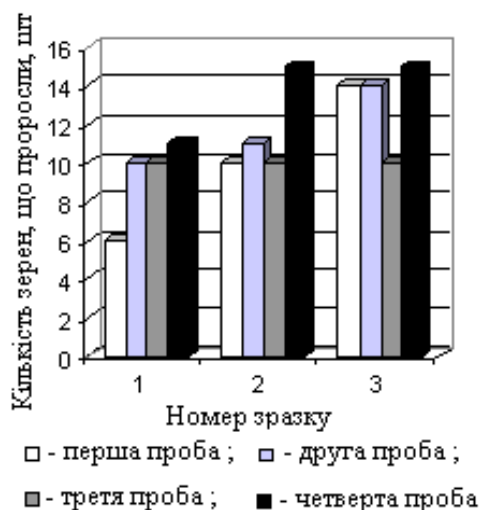


Рис. 2. Залежність середньої висоти росту пшениці від добавки добрива через 10 днів вегетації: 1 зразок – без додавання добрив; 2 зразок – з додаванням 0,2 г кальцієвої селітри; 3 зразок – з додаванням 1,1 г азотного добрива

## 5. Висновки

Визначені фізико-хімічні властивості та хімічний склад вологого шламу виробництва кальцієвої селітри й показана можливість використання його як кальційвмісного азотного добрива з лужним ефектом.

Характерною особливістю розробленої технології утилізації відходу виробництва - шламу кальцієвої селітри шляхом переробки в лужне азотне добриво, є те, що запропонована технологія не потребує додаткових витрат на придбання обладнання і енергоресурсів. Одержане азотне добриво буде досить дешевим з економічної точки зору.

Ефективність отриманого добрива підтверджена вегетаційними випробуваннями, проведеними в лабораторних умовах на прикладі пшениці.

Для сушки екструдованого вологого шламу запропоновано використовувати вторинний енергоресурс – хвостові гази агрегату виробництва неконцентрованої нітратної кислоти після рекуперативної турбіни.

Наприклад, для виробництва 600 кг/год азотного добрива, при вологості шламу на вході у стрічкову сушарку  $w_0=40\%$  і на вході в барабанну сушарку  $w_1=20\%$ , на виході –  $w_2=2\%$  необхідно затратити 6135,0 кг/год сухого газу, який надходить із рекуперативної турбіни виробництва неконцентрованої нітратної кислоти.

Література

1. Огурцов, А. П. Сучасне довкілля та шляхи його покращення / А. П. Огурцов, М. Д. Волошин. – К.: НМЦ ВО, 2003. – 547 с.
2. Лейтес, И. Л. Теория и практика химической энерготехнологии / И. Л. Лейтес, М. Х. Сосна, В. П. Семенов. – М.: Химия, 1988. – 280 с.
3. Краснянский, М. Е. Утилизация и рекуперация отходов / М. Е. Краснянский – К.: КНТ, 2007. – 288 с.
4. Харлампович, Г. Д. Безотходные технологические процессы в химической промышленности / Г. Д. Харлампович, Р. И. Кудряшова. – М.: Химия, 1978. – 280 с.
5. Novak M. Hügroskopicnost soustav dusicnany amonny - dusicnan vapenaty //Chemicky prumysl. – 1967. – Roc.17/42. – P.16-18.
6. Селітра кальцієва розчин: ТУУ6-1344191.003 – 99. Дніпродзержинськ, ПП “Екоантилід”.
7. Постоянный технологический регламент производства растворов кальциевой селитры утвержденный директором ПП “Экоантилід” Беловым О.В., 2009.
8. Власян, С. В. Дослідження хімічного складу шламу з виробництва кальцієвої селітри, як сировини для одержання мінерального добрива / С. В. Власян, В. Е. Іванко, М. А. Олійник, А. Б. Шестозуб, М. Д. Волошин // Збірник тез доповідей VI Всеукр. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення». – Донецьк: ДонНУ, 2012. - С.120.
9. ГОСТ Р 51520-99. Удобрения минеральные.
10. Петухов, М. П. Агрохимия и система удобрения / М. П. Петухов, Е. А. Панова, Н. Х. Дудина. - М.: Агропромиздат, 1985. - 351 с.

*Досліджено процес фотоокиснення азоту повітря до нітроген монооксиду атомами кисню  $O(^1D)$ , що утворюються під час фотолізу молекул нітроген діоксиду збудженого стану при некогерентному опроміненні ртутними лампами з різними робочими спектрами випромінювання. Встановлено, що найкращий вихід NO досягається при використанні випромінювання з діапазоном довжин хвиль 230-454 нм*

*Ключові слова:  $N_2$ , фотоліз  $NO_2$ , синглетний атом кисню, джерела випромінювання, вихід NO*

*Исследован процесс фотоокисления азота воздуха до оксида азота атомами кислорода  $O(^1D)$ , образующимися при фотоллизе молекул диоксида азота возбужденного состояния при некогерентном облучении ртутными лампами с разными рабочими спектрами излучения. Установлено, что лучший выход NO достигается при использовании облучения с диапазоном длин волн 230-454 нм*

*Ключевые слова:  $N_2$ , фотоліз  $NO_2$ , синглетный атом кислорода, источники излучения, выход NO*

УДК 541.141.7

## ПРО ФОТОСИНТЕЗ НО ПРИ НЕКОГЕРЕНТНОМУ ОПРОМІНЕННІ

**І. В. Кравченко**

Кандидат технічних наук, доцент  
Кафедра технології неорганічних  
речовин та екології

Технологічний інститут Східноукраїнського  
національного університету імені  
Володимира Даля (м.Севєродонецьк)  
пр. Радянський, 59а,  
м. Севєродонецьк, Україна, 93406  
E-mail: innakrav@rambler.ru

### 1. Вступ

Молекулярний азот реагує зі збудженими атомами кисню конфігурації  $O(^1D)$  з утворенням нітроген геміоксиду за реакцією:

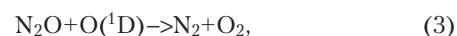


де M – повітря.

Нітроген геміоксид, що міститься в атмосфері та зафіксований у міжзоряному просторі, нагромаджується там [1, 2] саме завдяки реакції (1). Антропогенний  $N_2O$  утворюється при розкладанні нітратних добрив у ґрунті, міститься у газових викидах багатьох хімічних виробництв. При потрапленні у тропосферу і, далі, у стратосферу він руйнується частково внаслідок фотолітичної дисоціації:



та частково від взаємодії з реакційноздатним атомом кисню  $O(^1D)$ , що утворюється також під час фотолізу молекулярного кисню [2, 3], і може перетворюватися на нітроген монооксид:



З метою зниження собівартості цільових продуктів та скорочення викидів озоноруйнуючого  $N_2O$  реакції (1), (4) доцільно реалізувати для отримання монооксиду нітрогену фотохімічним способом, наприклад, у виробництвах нітратної кислоти замість традиційного процесу окиснення аміаку на платинородієвому ката-