

АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ РЕСПУБЛИКА

На правах рукописи

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ
ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В АЗЕРБАЙДЖАНЕ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕСТНЫХ РЕСУРСОВ**

Специальность: 2426.01 -Экология

Отрасль науки: Технические науки

Соискатель: **Герайбейли Самира Аслан кызы**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии

Баку – 2024

Диссертационная работа выполнена на кафедре «Нефтехимическая технология и промышленная экология» Азербайджанского Государственного Университета Нефти и Промышленности.

Научные руководители: доктор технических наук, профессор

Алосманов Мирали Сейфядин оглы

доктор технических наук, профессор
Гасанов Алекпер Агасяф оглы

Официальные оппоненты: Член-корреспондент НАНА,
доктор технических наук, профессор
Калбалиев Кудрат Исфандияр оглы

доктор технических наук, профессор
Юсубов Фахраддин Вели оглы

доктор химических наук, профессор
Шамилов Назим Тельман оглы

Диссертационный Совет FD 1.38 Высшей Аттестационной Комиссии при Президенте Азербайджанской Республики действующий на базе Национального Аэрокосмического Агентства Министерства Оборонной Промышленности Азербайджанской Республики.

Председатель диссертационного совета,

доктор технических наук, профессор

Сулейманов Тофиг Ибрагим оглы

Ученый секретарь диссертационного совета,

доктор философии по технике

Алиева Амида Джабраил кызы

Председатель научного семинара,

доктор технических наук, профессор

Алиев Бахрам Гусейн оглы

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы.

Образование значительных количеств отходов и вредных выбросов различных производств создают экологические проблемы во многих странах. Являясь промышленно развитым регионом, Азербайджан в этом плане не является исключением. Промышленная переработка, утилизация и обезвреживание отходов производства являются стратегически важным направлением государственной политики страны, одним из примеров которой является совершенствование управления твердыми бытовыми отходами (ТБО).

Не менее важным вопросом, находящимся под пристальным вниманием правительства, является обеспечение населения продуктами питания. Стратегическая дорожная карта по производству и переработке сельскохозяйственной продукции, утвержденная Президентом Азербайджана Ильхам Алиевым в августе 2017 г. предусматривает улучшение обеспечения производителей сельскохозяйственной продукции минеральными удобрениями. Решение этого вопроса будет способствовать увеличению производственных мощностей по производству сельскохозяйственной продукции, развитию рынка и благосостояния сельской местности.

Учитывая оба фактора, играющего важную роль в экономике страны, выбранная тема, посвященная разработке технологии переработки местного сырья, представленного твердыми отходами (ТО) промышленности, а также природными ресурсами Азербайджана для получения сложных минеральных удобрений, является весьма актуальной. Полученные результаты будут направлены на решение проблем, связанных с утилизацией промышленных отходов, повышая одновременно эффективность агропромышленного сектора Республики.

Разработанные современные технологии получения удобрений претерпевают трудности, связанные с их транспортировкой и хранением. В этой связи представляется вполне адекватным использование местных ресурсов для

разработки технологий получения удобрений. При этом во главу решения были поставлены вопросы, связанные с созданием экологических технологий, не оказывающих влияния на окружающую среду, повышающих устойчивость безопасности пищевых продуктов.

Объект и предмет исследования. В диссертационной работе в качестве объекта исследования были взяты отходы промышленных предприятий Азербайджана, представленные ТО, буровым шламом, отработанными кислотами и местные природные ресурсы, представленные агрорудами, термальными водами.

Предметом исследования являются технология получения удобрений из твердых отходов, разработка технологического режима переработки сырья и принципа работы перерабатывающих установок, определение характеристик компонентов сырья.

Цели и задачи исследования. Основная цель исследований – изучение возможностей вовлечения промышленных отходов в качестве вторичного сырья совместно с местными агрорудами и модификаторами для разработки технологий получения органоминеральных и комплексных минеральных удобрений.

Для достижения основной цели в диссертационной работе были поставлены и решены следующие задачи:

– обоснование выбора нетрадиционного сырья из отходов промышленности Азербайджана и местных природных ресурсов с целью разработки новых технологий получения удобрений;

– определение условий предварительной подготовки сырья для последующей переработки;

– установление технологического режима процесса переработки выбранного сырья: продолжительности процесса, расхода компонентов сырья, концентрации кислоты, режима гранулирования;

– выявление зависимости между составом сырья и характеристиками полученных образцов удобрений;

– разработка принципиальных схем технологических установок для переработки использованного сырья.

Методы исследования. Лабораторные исследования выполнены с использованием термостатированного реактора, шаровой мельницы ШЛМ-1, вращающегося термостатируемого реактора-барабана с рубашкой для гранулирования, трубчатой печи для сушки гранул. Определение количественного состава полученных продуктов выполняли расчётно-аналитическими методами в соответствии с действующими ГОСТами. Для определения прочности гранул использовали прибор ИПГ-1, для определения рН образцов потенциометрический прибор НН 2211-02.

Основные положения, выносимые на защиту:

- разработанная технология получения органоминеральных удобрений с использованием органической составляющей ТБО, предварительно обезвреженной геотермальными водами Лерикского района, выходящими на поверхность с температурой 25-75°C, содержащими H_2S ;

- экспериментально установленная возможность получения К- и Si- содержащих органоминеральных удобрений на основе органической составляющей твердых отходов (ТО), модификацией фonoлитом и монтмориллонитом соответственно;

- установленный характер влияния температуры, продолжительности процесса, концентрации и нормы расхода азотной, серной и фосфорной кислот на степень извлечения основных полезных компонентов при переработке бурового шлама совместно с местными каолиновыми глинами;

- параметры технологических режимов процессов получения сложных минеральных удобрений сернокислотным разложением Нахичеванского фосфорита, шлама сжигания ТО с фосфоритом, смеси шлама сжигания ТО и бурового шлама с фосфоритом;

- выявленная зависимость содержания $P_2O_{5\text{суб.}}$ в продуктах переработки от концентрации и нормы расхода H_2SO_4 , а также состава используемого сырья;

- параметры технологического процесса переработки комплексного сырья, представленного шлаком ТО, доломитом и фосфогипсом в сложные минеральные удобрения: количественный состав смесового сырья, концентрация серной кислоты и температура реакционной среды;

- обоснование роли шлака ТО и количества введенного доломита в состав сырья на увеличение статической прочности гранул полученного сложного минерального удобрения;

- разработанные технологические схемы для переработки отходов промышленности Азербайджана и местных природных ресурсов для получения органоминеральных и сложных минеральных удобрений.

Научная новизна исследования:

1. Определена зависимость степени извлечения основных компонентов органоминеральных, а также комплексных минеральных удобрений от технологических параметров процесса переработки.

2. Впервые на основе результатов экспериментов разработан способ получения органоминеральных удобрений путем переработки органических компонентов ТО, нейтрализованных с использованием геотермальных вод, содержащих H_2S .

3. Разработана технология получения комплексных минеральных удобрений на основе совместной обработки каолиновых глин бурового раствора кислотой.

Научная и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость работы заключается в том, что предложенные методы утилизации твердых отходов позволяют построить уникальную модель функционирования замкнутой системы производства органоминеральных удобрений, входными параметрами которого являются промышленные и бытовые твердые отходы, геотермальная вода, местные минеральные ресурсы и разные виды органического сырья Республики.

Для реализации технологий на основе результатов проведенных исследований разработаны технологические схемы закупки орвано-минеральных и комплексных минеральных удобрений. Получены образцы удобрений, содержание питательных компонентов которых соответствует требованиям, предъявляемым к удобрениям промышленного производства, что имеет большое **практическое значение**. Разработанные

технологии обеспечивают локальную утилизацию промышленных отходов.

Личный вклад автора. Соискатель принимал непосредственное участие в планировании и осуществлении экспериментов, аналитическом контроле полученных образцов, обсуждении результатов, подготовке материалов исследований к оформлению заявок на изобретения, публикациях в научных изданиях и докладах на конференциях.

Апробация и внедрение. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на заседаниях Ученого Совета АГУНП, также на следующих международных и региональных конференциях и конгрессах, в том числе: The 36th National and the 3rd International Geosciences Congress (Iran, february, 2018); Международная научная конференция «Перспективы инновативного развития химической технологии и инженерии» (Сумгаит, 2019); International Conference «Scientific research of the SCO countries: synergy and integration» (Beijing, China, November 19, 2019); International conference «Actual problems of chemical engineering, dedicated to the 100th anniversary of the Azerbaijan State Oil and Industry University» (Baku, 2020, 24-25 december); LXXX Международная научно – практическая конференция «Инновационные подходы в современной науке» (Москва, октябрь, 2020).

Полученные по диссертационной работе результаты могут быть применены в структурных подразделениях и службах Министерства Экологии и Природных Ресурсов Азербайджана, в коммерческих предприятиях, занимающихся утилизацией отходов, а также в научных и производственных учреждениях, занимающихся разработкой и приготовлением различных видов удобрений.

Предложенное по диссертационной работе органоминеральное удобрение внедрено в сельскохозяйственном участке села Халач Сальянского района (акт об испытании полученного образца указан в приложении диссертации).

Название учреждения, в котором выполнена диссертационная работа. Диссертационная работа выполнена

на кафедре «Нефтехимическая технология и промышленная экология» Азербайджанского Государственного Университета Нефти и Промышленности.

Общий объем диссертации выраженный в знаках, с отдельным указанием каждого структурного раздела диссертации. Диссертация представлена на 158 страницах печатного текста. Диссертация представлена в тексте общим объемом 183291 знаков, в том числе введение, состоящее из 17240 знаков, глава I, состоящая из 62385 знаков, глава II, состоящая из 19806 знаков, глава III, состоящая из 23744 знаков, и глава IV, состоящая из 60116 знаков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлено общее состояние проблемы, обоснована актуальность темы диссертационной работы, а также указаны цели и задачи исследования, отмечена научная новизна и практическая значимость работы. Сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрены вопросы воздействия твердых бытовых отходов на экологическое состояние природной среды, дан анализ исследований относительно образования таких отходов, отмечены факторы влияющие на количество их накопления. Дано схематическое представление путей проникновения опасных компонентов в окружающую среду на нерегулируемых свалках. Отмечено, что ТБО имеют довольно близкий состав независимо от места происхождения, главными составляющими которого являются бумага, стекло, органические остатки, пластмасса, ткани, металлические предметы и их количественный состав может отличаться в зависимости от климатической зоны и сезона. В этой главе также представлены основные характеристики ТБО и методы их утилизации с использованием различных технологий. Здесь также указано, что при определении выбора способа утилизации ТБО, обеспечивающего экологическую безопасность и соблюдение санитарных норм, предусмотренных для человека, необходимо иметь информацию о фракционном составе ТБО, физических

характеристиках, теплотворной способности и содержании влаги. Отмечены приоритетные направления в сфере охраны окружающей среды в Азербайджане, определяющие политику государства в области обеспечения экологического равновесия в природе, предусматривающие использование отходов в качестве вторичного сырья. Проведен анализ текущего состояния вопросов, связанных с производством комплексных удобрений. Дана характеристика сырья и его подготовка для использования в производстве органоминеральных и сложных минеральных удобрений. Рассмотрены существующие направления технологии производства удобрений, как с использованием традиционного сырья, так и с вовлечением в переработку отходов производства и природных ресурсов, технологические схемы для производства комплексных удобрений. Отмечены недостатки, сопряженные с существующими сложными технологическими схемами, ограничения в использовании обедненного фосфатного сырья.

Во-второй главе представлена характеристика сырья, выбранного для производства комплексных удобрений. В процесс переработки вовлечены отходы, образующиеся в процессе жизнедеятельности населения, промышленности и природные ресурсы Азербайджана: органическая составляющая ТО, прошедших переработку на Бакинском заводе по утилизации ТО (Балаханы); шлак сжигания ТО; буровой шлам с глубины 10 м скважина №1 месторождения Карадаг; отработанная серная кислота процессов нефтепереработки; обедненный фосфорит Нахичеванской АР; доломит горной породы горы Бояната (Гобустан); каолиновые глины месторождений Хызы, Сиазань и Лерик; монтмориллонит; фонолит, известняк месторождения Шурабад; термальная вода источника Лерикского района, содержащая H_2S , отход производства фосфорной кислоты - привозной фосфогипс марки А-2.

Приведен метод эксперимента по удалению из твердых бытовых отходов неорганических и органических составляющих (стекло, металл, пластмасса, стройматериалы, бумага, кости и др.). В этой главе описаны также методы подготовки сырья, в том числе предварительное обезвреживание органической составляющей ТО,

используя метод анализа органических удобрений на наличие личинок гельминтов по Берману. Степень обезвреживания был определен по разнице в показаниях наличия патогенов в сырье и после процесса обезвреживания в смеси. Указаны методы контроля для оценки качественного и количественного состава (титриметрический метод определения общего азота, фотоэлектроколориметрический метод определения общего фосфора, фотометрический метод определения общего калия, комплексонометрический метод определения кальция и магния, метод определения массовой доли Fe_2O_3 и Al_2O_3 , потенциометрический метод определения pH образцов) полученных образцов сложных удобрений, использованных в настоящем исследовании. Показано, что изучение свойств полученных образцов, таких как содержание питательных элементов, pH органоминеральных удобрений, статическая прочность гранул помогут сделать выбор конкретного типа удобрений. В конце главы отмечено, что результаты предложенного эксперимента позволят выбрать соответствующий состав удобрения для внесения в почву при выращивании того или иного вида сельскохозяйственной культуры, с учетом типа почвы для получения высокой урожайности.

В третьей главе отражены результаты исследований по переработке органической составляющей ТО, представленной пищевыми отходами животного и растительного происхождения, дровесиной, остатками бумаги.

Подготовка сырья включала обработку ТО геотермальными водами, выходящими на поверхность с температурой $75^{\circ}C$, содержащими H_2S . Учитывая использование для анализа проб ТО на наличие личинок гельминтов метод Бермана¹, помимо влияния температурного фактора изучена зависимость показателей степени обезвреживания от объема использованного солевого раствора.

¹ ГОСТ Р 54001-2010. Национальный Стандарт РФ. Удобрения органические. Методы гельминтологического анализа (утв. и введен в действие приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 30 ноября 2010 г. №591-ст). – М.: Стандартинформ, 2020. с.10.

Сравнение результатов экспериментов по обезвреживанию ТО холостым раствором и геотермальными водами с содержанием 1-18% H_2S в интервале температур 25-75°C позволило установить влияние фактора присутствия H_2S на степень обезвреживания.

Серией экспериментов изучено влияние концентрации H_2S , растворенного в геотермальной воде, на степень обезвреживания ТО. Анализ полученных кривых зависимости степени обезвреживания от температуры показал, что при использовании геотермальной воды с содержанием H_2S выше 5% наблюдается сдвиг точки максимума обезвреживания в сторону оси ординат, при этом свидетельствуя о возможности практически полного обезвреживания при увеличении содержания H_2S в геотермальной воде при более низкой температуре (рис.1). Это объясняется тем, что использованные нами геотермальные воды с $pH = 8,6$ обеспечивают присутствие более 90% сероводорода в виде гидросульфидного иона HS^- , увеличивая тем самым концентрацию (H^+) и обуславливая повышение эффективности обезвреживания от патогенных микроорганизмов².

Изучены технологические параметры процесса переработки, обезвреженной органической составляющей ТО, совместно с фонолитом в органоминеральные удобрения [18]. На основании экспериментальных данных разработана технология получения калийсодержащих органоминеральных удобрений, включающая следующие стадии:

- обезвреживание органической составляющей ТО геотермальной водой, содержащей H_2S ;
- перемешивание обезвреженной органической составляющей с измельченным фонолитом;
- сушка полученной пульпы в течение 1,5-2 часа, при температуре 100-110° С;
- введение в полученную массу измельченного ракушечника до обеспечения нейтральной среды;
- гранулирование;
- высушивание гранул до остаточной влажности $\leq 1-2\%$.

²Линник, Л.И. Химия воды и микробиология: конспект лекций для студентов / Л.И. Линник, - Новополоцк: ПГУ, - 2015- 235 с.

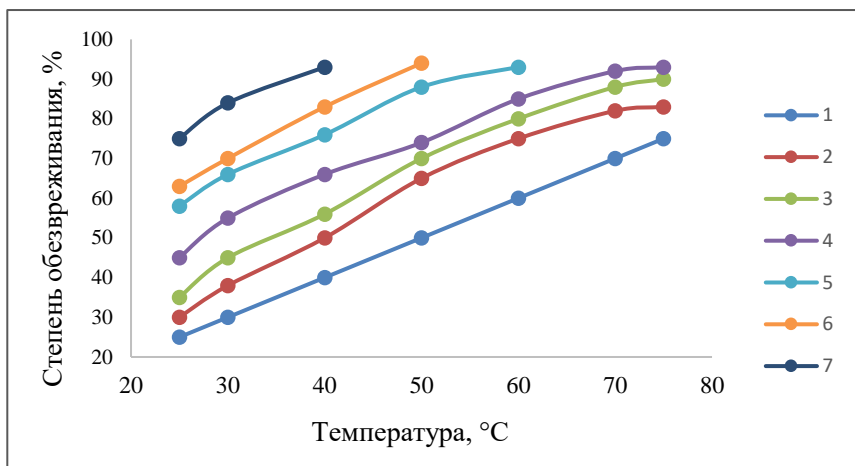


Рисунок 1. Зависимость степени обезвреживания ТО от температуры при использовании: 1-холостойраствор; 2-геотермальная вода, содержащая 1% H_2S ; 3-7-геотермальная вода, содержащая 3,5, 10, 13, 18 % H_2S

Экспериментально полученными данными подтверждена зависимость содержания основных составляющих в полученном удобрении от массового соотношения компонентов сырья. Полученные образцы содержат питательные элементы, в количествах соответствующих предъявляемым требованиям и обладают достаточно высокой статической прочностью (табл.1).

**Таблица 1
Характеристика полученного К - содержащего удобрения**

Массовое соотношение органическая составляющая ТО : фонолит, г	Содержание компонентов, масс. %					Статическая прочность гранул, кгс/см ²
	N	K ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	MgO	
90:10	0,51	6,2	0,42	18,42	1,63	19
80:20	0,49	6,5	0,48	18,83	1,69	21
70:30	0,46	6,9	0,51	19,25	1,76	23
60:40	0,41	7,3	0,53	19,37	1,82	24

Принимая во внимание наличие неисчерпаемых запасов SiO₂ содержащих глинистые минералы на территории Азербайджана, а также пористую структуру кремний-содержащих минералов, способных адсорбировать питательные элементы, придавая смесям на их основе пролонгирующего свойства, была изучена переработка органической составляющей ТО совместно с монтмориллонитом, в составе которого содержится 69,90% SiO₂ (табл.2).

Образцы Si-содержащих органоминеральных удобрений получены по технологии разработанной для создания K-содержащих удобрений на основе ТО и фонолита.

На примере получения Si-органических удобрений представлялось интересным определить условия гранулирования, обеспечивающие достаточную прочность гранул (рис.2).

Таблица 2

Характеристика гранул при содержании 1% SiO₂ в сырье в зависимости от продолжительности гранулирования

Продолжительность гранулирования, Сек	Выход гранул товарной фракции (3-5 мм), масс. %	Средняя прочность гранул, Н/гран	Средний размер гранул мм
30	83,06	19,0	3,8
60	84,61	19,6	3,7
90	85,8	20,1	3,8
120	86,5	20,6	3,9
150	87,2	21,2	4,0
180	86,9	19,8	3,8

Влияние продолжительности гранулирования пульпы на характеристику гранул изучали при комнатной температуре во временном интервале 60 – 180с последующей сушкой при 105°С при введении в состав сырья 1% SiO₂. Влияние температуры на процесс формирования гранул при содержании 1% SiO₂ в сырье было исследовано в температурном интервале от 30 до 90°С, при продолжительности гранулирования 150 с.

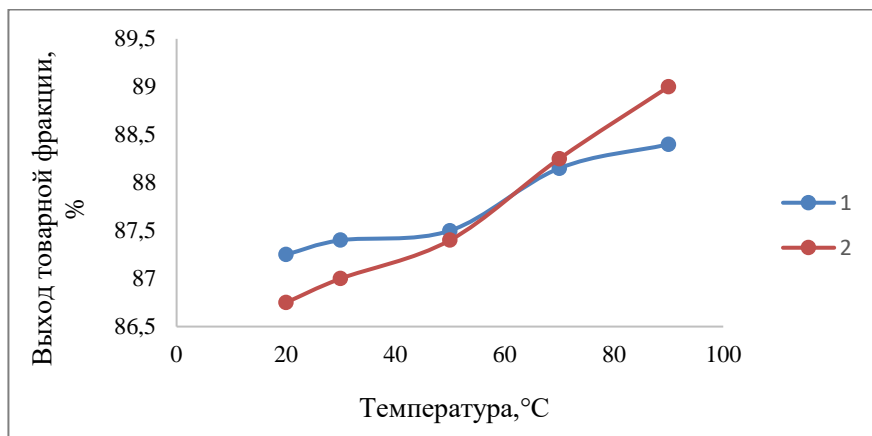


Рисунок 2. Влияние температуры гранулирования на показатели статической прочности гранул

Несмотря на то, что величина статической прочности напрямую зависит от температуры, не исключено было наличие фактора, позволяющего улучшить этот показатель при одной и той же температуре. В этой связи было изучено влияние содержания SiO_2 в сырье на величину механической прочности. Гранулирование осуществляли в течение 150 с в температурном интервале 50 - 70°C, вводя в состав сырья монтмориллонит в количестве, обеспечивающем в сырье содержание SiO_2 , равном 3-5%. Выявлено, что оптимальную прочность гранул обеспечивает сочетание варьирования содержания SiO_2 в сырье с температурой грануляции (рис. 3).

Влияние увеличения содержания оксида кремния в сырье на повышение механической прочности гранул может быть объяснено с тем, что в результате температурной трансформации органической составляющей ТО образуются органические соединения, которые проникают в промежутки между слоями элементарных пакетов структуры монтмориллонита, представляющие пластинчатые микропоры. Образующийся при этом комплекс способствует увеличению механической прочности гранул.

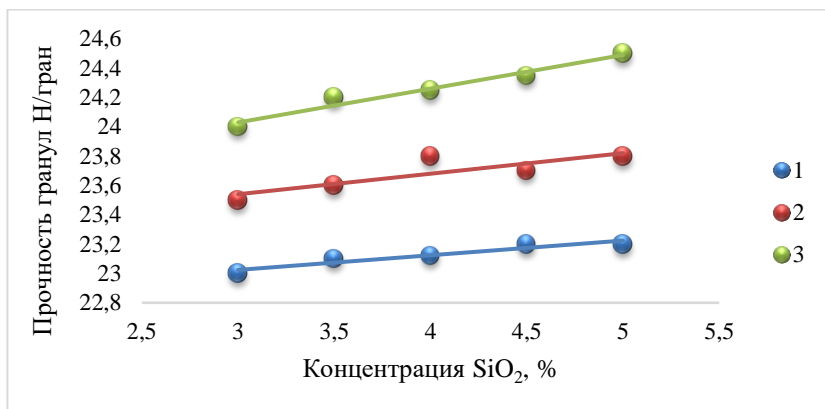


Рисунок 3. Зависимость прочности гранул Si-органического удобрения от концентрации SiO₂, при температуре: 1 - 50°C; 2 - 60°C; 3 - 70°C.

В четвертой главе представлены результаты переработки отходов промышленности Азербайджана и местного агрорудного сырья в комплексные минеральные удобрения. Сырье представляло собой смесь бурового шлама с каолиновой глиной месторождения Хызы в массовом соотношении 1:1. Для переработки выбранного сырья использовалась HNO₃ 27-35% концентрации-отход процесса электрохимического полирования стали и сплавов электролитом. Для разбавления азотной кислоты до требуемой концентрации использовали шахтные (промысловые) воды медных рудников Кедабекского района Азербайджана, содержащие такие микроэлементы как Cu, Zn, Ni, Mn.

Изучено влияние температуры, продолжительности процесса и концентрации минеральной кислоты на степень извлечения основных полезных компонентов, присутствующих в полученном минеральном удобрении. За показатель эффективности разложения минералов принята степень извлечения Al₂O₃ и Fe₂O₃. Анализируя полученные данные, следует отметить, что при повышении концентрации от 10% до 35% зависимость степени извлечения Fe₂O₃ и Al₂O₃ с увеличением концентрации повышается до определенного

уровня, кривая имеет перегиб, соответствующий максимальному значению степени извлечения. Для Fe_2O_3 максимальная степень извлечения достигает 21%, а для Al_2O_3 39%, при 25% концентрации азотной кислоты (рис.4).

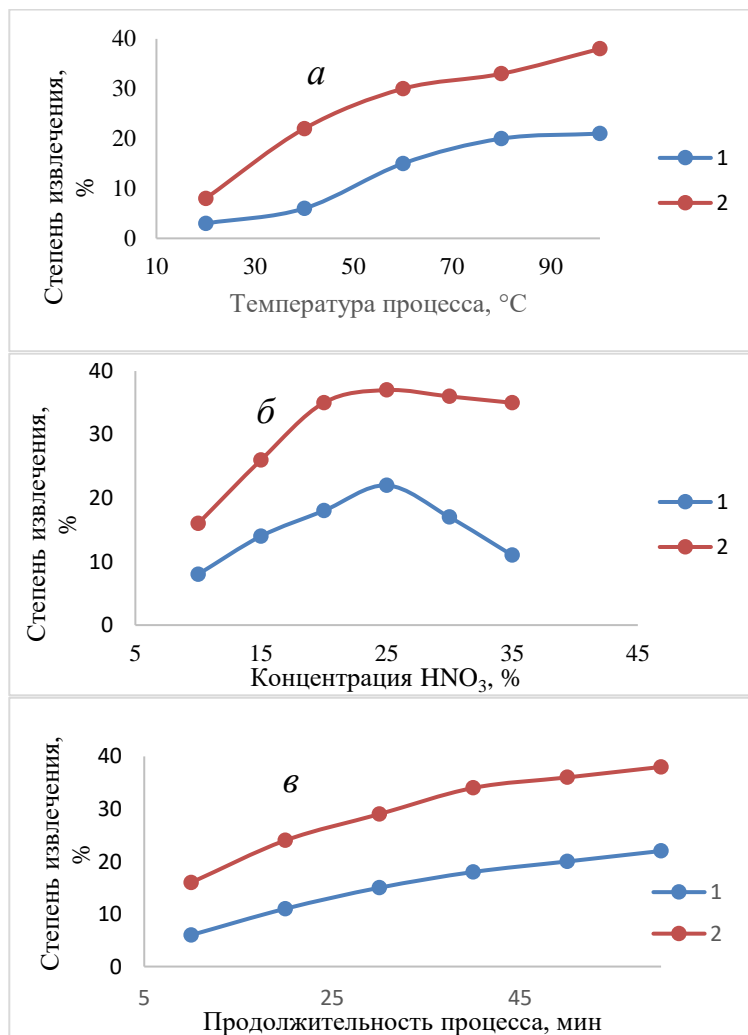


Рисунок 4. Зависимость степени извлечения Fe_2O_3 (1) и Al_2O_3 (2) в раствор от параметров процесса: а – температуры; б - концентрации HNO_3 ; в - продолжительности процесса

При дальнейшем увеличении концентрации кислоты степень извлечения компонентов из сырья снижается. Объяснением присутствия характерной точки перегиба на кривых зависимости степени извлечения от концентрации для всех кислот может служить уменьшение соотношения между жидкой и твердой фазой, приводящей к увеличению вязкости пульпы и, как следствие, к уменьшению скорости диффузии переноса водорода к неразложившимся частицам породы. Для максимального извлечения компонентов достаточно обрабатывать сырье в течение одного часа.

Исследования переработки смеси бурового шлама с Хызинской глиной с использованием H_2SO_4 и H_3PO_4 кислот выявили аналогичную картину зависимости степени извлечения Fe_2O_3 и Al_2O_3 от рассмотренных технологических параметров. Для выявления значимости качественного состава глины для кислотного разложения минералов, входящих в состав исследуемого сырья, было проведено разложение глин Лерикского и Сиязаньского месторождений HNO_3 и H_2SO_4 кислотами в оптимальных условиях переработки Хызинской глины (рис.5).

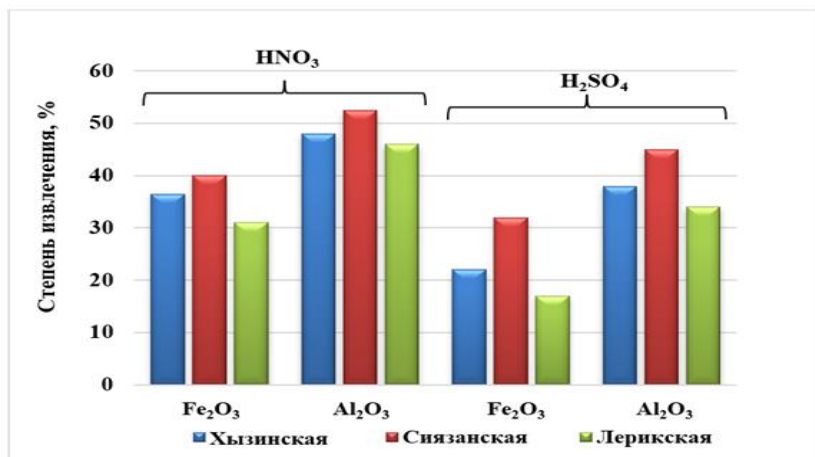


Рисунок 5. Извлечение Al_2O_3 и Fe_2O_3 в зависимости от их месторождения и используемой кислоты

Установлено, что при кислотном разложении как HNO_3 , так и H_2SO_4 кислотой глины разного месторождения проявляют себя неоднозначно в одних и тех же условиях переработки. Объяснить этот факт, руководствуясь лишь химическим составом глин, не представляется возможным, между тем, проведение петрографических исследований могло бы дать однозначный ответ, поскольку известно влияние на свойства минералов их внутреннего строения (кристаллической структуры), а также условий их образования и происхождения.

Высокое содержание K_2O , приближающееся к 10%, предопределило использование фонолита в качестве модифицирующей добавки для получения K-содержащих минеральных удобрений (табл. 3).

Таблица 3

**Характеристика N, K-содержащего
минерального удобрения**

№	Соотношение буровой шлам: глина: фонолит	Содержание компонентов, масс. %					
		N	P_2O_5	K_2O	Na_2O	MgO	CaO
1	1:1:0,25	32,1	0,21	7,2	0,48	0,52	0,67
2	1:1:0,5	31,6	0,22	7,6	0,43	0,48	0,53
3	1:1:0,75	30,8	0,24	8,1	0,41	0,45	0,44
4	1:1:1	30,1	0,26	9,3	0,45	0,38	0,39

Исследование влияния соотношения компонентов сырья на содержание основных компонентов показало возможность регулирования состава в полученных образцах с учетом потребности для определенных сельскохозяйственных культур. На основании полученных результатов о возможности переработки бурового шлама совместно с местными каолиновыми глинами, разработана принципиальная технологическая схема комплексной переработки данного сырья (рис.6).

Наличие на территории Азербайджана фосфорита с содержанием фосфора от 12 до 15%, отличающегося пониженной карбонатностью (2-2,5 %) с содержанием MgO 3,8%, позволило расширить сырьевую базу для получения сложных минеральных удобрений. Перед нами была поставлена задача исследования возможности переработки сырья, в состав которого входили бы шлак сжигания ТО и Нахичеванский фосфорит.

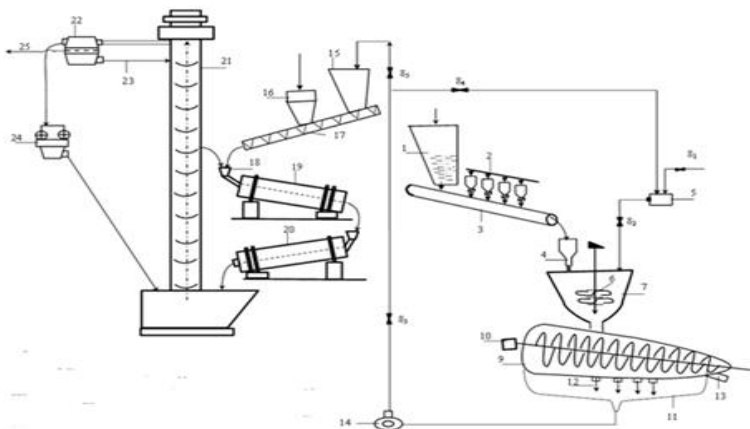


Рисунок 6. Принципиальная технологическая схема для переработки бурового шлама совместно с глиной : 1- бункер для бурового шлама, 2- бункер для глины, 3-транспортер, 4-дозатор, 5- резервуар для кислоты, 6- смеситель,7- реактор, 8-регулирующий кран, 9- шнековый пресс,10 - вал, 11- камера для сбора жидкой фазы,12- отверстия для слива жидкой фазы, 13- выходной патрубок для мелиоранта, 14- насос, 15- резервуар для жидкой фазы, 16- бункер с ракушечником, 17- шнек, 18- слив,19-гранулятор, 20- сушильный барабан, 21- элеватор,22- сито, 23- линия ретура, 24- дробилка, 25-линия продукта.

Исходя из состава сырья, результаты переработки, прежде всего, будут связаны с вопросом рассмотрения фосфорита в качестве активного сырья, поэтому первая серия экспериментов была посвящена сернокислотному разложению Нахичеванского фосфорита с целью выявления ориентировочных условий

последующей эффективной переработки бинарного сырья. Нахичеванский фосфорит предварительно подвергли механообработке в шаровой мельнице до стандартного помола, соответствующего остатку на сите 0,18 мм. В экспериментах была использована 50-80% H_2SO_4 , с нормой расхода 60 - 110% от стехиометрической. Переработку сырья осуществляли при 80°C (рис.7).

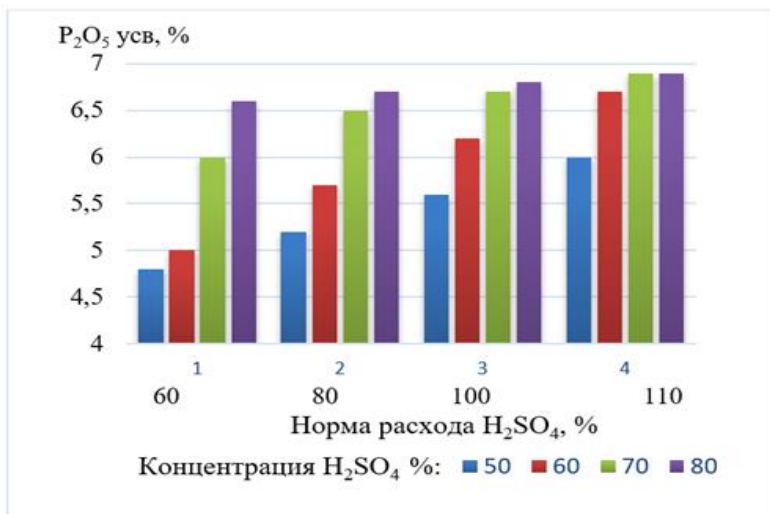


Рисунок 7. Влияние концентрации и нормы расхода H_2SO_4 на содержание $P_2O_{5\text{усв.}}$ в жидкой фазе при переработке фосфорита

На представленной диаграмме отражен характер протекания процесса разложения фосфорита в зависимости от условий, обуславливая важность обеих характеристик. При принятии решения о выборе нормы расход следует исходить из концентрации H_2SO_4 , вовлекаемой в процесс. В исследованном интервале концентрации серной кислоты за оптимальные условия переработки Нахичеванского фосфорита можно принять концентрацию кислоты равной 80% при стехиометрической норме расхода.

Следующий этап экспериментальных исследований предусматривал исследование характера процесса переработки бинарного сырья, представляющего собой смесь Нахичеванского фосфорита со шлаком сжигания ТО. Переработке подвергали смесь 100 г шлака ТО и 50 г фосфорита при температуре 80°С. Эксперименты проводили в условиях, аналогичных разложению фосфорита. Для сравнения процессов переработки фосфорита и бинарного сырья (шлак ТО и фосфорит) при использовании нормы расхода кислоты, равной 80 и 100% по полученным данным построены кривые зависимости содержания P_2O_5 уств. в полученных образцах от концентрации H_2SO_4 (рис.8).

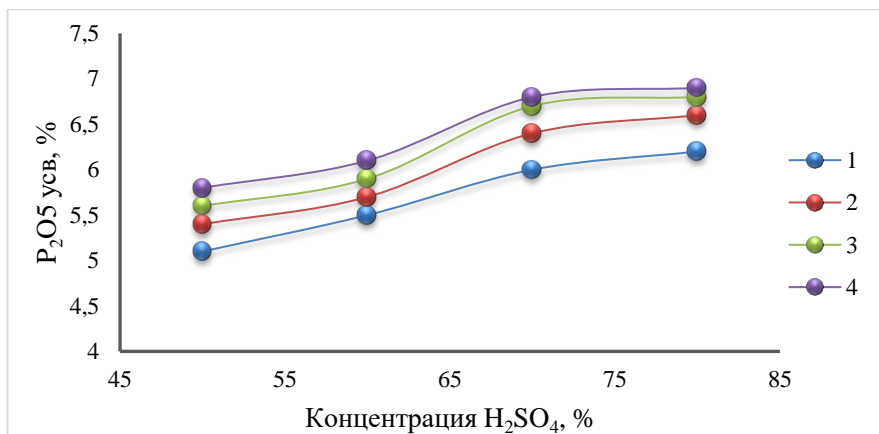


Рисунок 8. Зависимость содержания P_2O_5 уств. от концентрации H_2SO_4 при норме расхода H_2SO_4 80%: 1-для фосфорита, 2- для фосфорита совместно со шлаком ТО; **при норме расхода H_2SO_4 100%:**3- для фосфорита, 4-для фосфорита совместно со шлаком ТО

При сравнении кривых зависимости содержания P_2O_5 уств. при переработке фосфорита и совместной переработки шлака ТО с фосфоритом в одинаковых условиях наблюдается увеличение содержания P_2O_5 уств. в случае переработки бинарного сырья. Обращает на себя внимание и тот факт, что расстояние между кривыми зависимости содержания P_2O_5 уств. для смесового сырья

при 80 и 100% нормах расхода уменьшается относительно кривых, характеризующих переработку фосфорита. Такая картина отражает отсутствие отрицательного влияния присутствия шлака ТО в бинарном сырье.

Полученные результаты могут быть объяснены двумя факторами. Во-первых, проведение предварительной механоактивации фосфорита приводит к разупрочнению его кристаллической решетки, способствуя переходу P_2O_5 в водорастворимую форму. Второй фактор можно отнести к рассмотрению роли шлака ТО в процессе переработки рассматриваемого сырья. Если при разложении фосфорита образовавшийся на первой стадии сульфат кальция осаждается только на зернах фосфорита, то при переработке бинарного сырья возможно также осаждение $CaSO_4$ либо на поверхности частиц шлака, либо проникновение в поры и впадины поверхностной структуры частиц шлака ТО. В этом случае шлак способствует уменьшению концентрации молекул $CaSO_4$, способных осаждаться на зернах фосфорита, приняв часть $CaSO_4$ на себя, создавая лучшие условия для диффузии молекул образовавшейся фосфорной кислоты к частицам фосфорита.

Изучено влияние соотношения компонентов бинарного сырья (шлак ТО + фосфорит) на характеристики полученных удобрений варьированием содержания фосфорита при оптимальных условиях процесса: температуре $80^\circ C$, концентрации кислоты 80%, при 100 % норме расхода (табл.4).

Согласно полученным результатам увеличение содержания в сырье количества фосфорита приводит к улучшению характеристик полученного удобрения [14].

Увеличение доли содержания шлака в сырье практически не влияет на количественные показатели питательных веществ, при этом обращает на себя внимание увеличение механической прочности удобрения, что возможно связано с пористой структурой спекших частиц шлака ТО.

Исследование химического состава жидкой фазы показали присутствие в жидкой фазе, как свободной фосфорной кислоты, так и серной кислоты, наличие которых даже после

гранулирования будет ограничивать ее использование на некоторых типах почв.

Таблица 4

Характеристика минеральных удобрений при изменении массового соотношения шлак ТО: фосфорит

№	Массовое соотношение шлак ТО:фосфорит	$P_2O_{5\text{общ}}$	$P_2O_{5\text{ув.}}$	$P_2O_{5\text{св}}$	CaO	K_2O	H_2O	Выход, %	Статическая прочность, МПа
1	50:10	14,2	12,2	2,3	23,5	2,6	2,1	89,0	1,6
2	50:20	14,8	12,6	2,4	24,2	2,9	2,2	90,3	1,9
3	50:30	15,4	13,2	2,6	25,1	3,0	2,2	90,6	2,2
4	50:40	15,9	13,6	2,9	25,4	3,3	2,4	91,2	2,4
5	50:50	16,2	13,9	3,3	25,7	3,7	2,5	91,7	2,6
6	60:50	16,3	13,8	3,3	25,8	3,7	2,6	91,7	3,1

В этой связи для регулирования кислотности, при необходимости, перед стадией гранулирования в полученную пульпу вводили местный измельченный ракушечник ($CaCO_3$) в качестве нейтрализующей добавки. Для исключения потерь водорастворимого P_2O_5 , и предотвращения процесса ретроградации, количество добавляемого ракушечника определяли по показателю рН, доводя его до величины 6,5-7.

Продолжая исследования по выявлению возможностей привлечения к переработке отходов местной промышленности для производства минеральных удобрений, наряду со шламом ТО и фосфоритом в состав сырья был введен буровой шлам. При переработке сырья использовали отработанную серную кислоту с 50-65% концентрацией процесса гидратации пропилена. Процесс разложения трехкомпонентного сырья проводили в условия переработки смеси шлака ТО с фосфоритом при температуре 80°C, норме расхода серной кислоты, равной 100-110% от стехиометрии.

Сравнение результатов переработки сырья с привлечением промышленных отходов в одинаковых условиях, показало возможность получения значений $P_2O_{5\text{суб}}$ одного порядка и близких по величине, превышающих величину при переработке фосфорита (табл.5). Введение бурового шлама в состав сырья не осложняет процесс переработки, несмотря на присутствие повышенного содержания полуторных оксидов в буровом шламе.

Таблица 5
Зависимость величины $P_2O_{5\text{суб}}$ от состава сырья и условий переработки

Сырье	$P_2O_{5\text{суб}}$			
	Концентрация H_2SO_4 / норма расхода H_2SO_4			
	50/80	50/100	60/80	60/100
Фосфорит	5.23	5.67	5.59	6.09
Фосфорит+ ТО	5.75	5.87	6.14	6.31
Фосфорит+ ТО +Буровой шлам	5.77	5.91	6.12	6.34

Полученные результаты обязывали изыскать фактор, позволивший сохранить величину $P_2O_{5\text{суб}}$ при добавлении в бинарное сырье бурового шлама. В одинаковых условиях переработки сравниваемых составов сырья отличием является лишь разница в использовании отработанных кислот, взятых с разных химических процессов. Для подтверждения предположения о роли происхождения использованной серной кислоты проведено разложение смеси фосфорита, шлама ТО и бурового шлама 50 и 60% -ной технической серной кислотой в аналогичных условиях (рис.9). Сравнительные результаты, полученные с использованием обеих кислот, подтвердили эффективность разложения сырья при использовании отработанной серной кислоты с установки гидролиза пропилена.

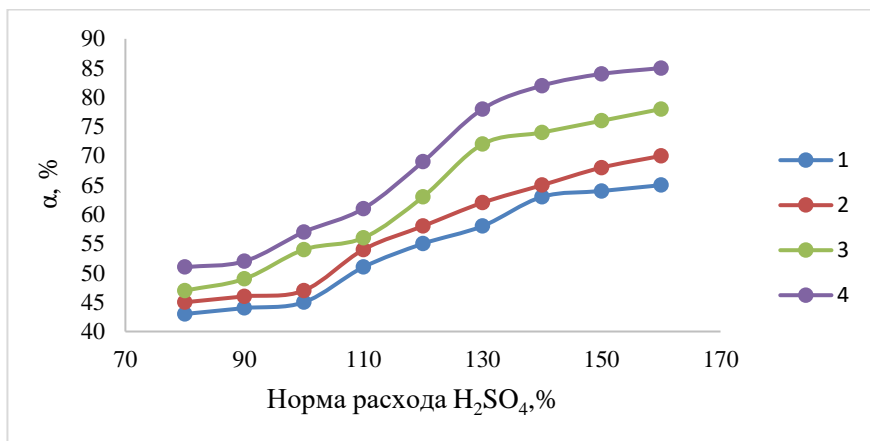


Рисунок 9. Зависимость коэффициента разложения сырья, содержащего шлак ТО, фосфорит и буровой шлак от нормы расхода H₂SO₄: 1 - техническая 50% H₂SO₄; 2 - техническая 60% H₂SO₄; 3-отработанная 50% H₂SO₄; 4 - отработанная 60% H₂SO₄

Проведенный анализ отработанной кислоты с установки гидратации пропилена выявил присутствие органических соединений:

изопропилсульфат 0,25-0,30%; диизопропилсульфат 0,3-0,4%; изобутилсульфат 0,12-0,15%; диизобутилсульфат 0,2%. Присутствующие эфиры, обладая поверхностно-активными свойствами, могут способствовать вспениванию реакционной массы, образуя зазоры и макрокапилляры, улучшая тем самым диффузию к частицам фосфорита. Кроме того, присутствующие эфиры уменьшают поверхностное натяжение твердых частиц, при этом ослабляют уплотнительную корку сульфата кальция и ускоряют процесс разложения фосфорита.

На основании проведенных исследований о возможности переработки фосфорита как в смеси со шлаком ТО, так и трехкомпонентного сырья с привлечением бурового шлама, предложена принципиальная технологическая схема. Монтаж установки включает использование стандартной аппаратуры и в схеме предусмотрено использование оборудования для подачи

модифицирующих добавок в случае необходимости введения в состав удобрения микроэлементов (рис.10).

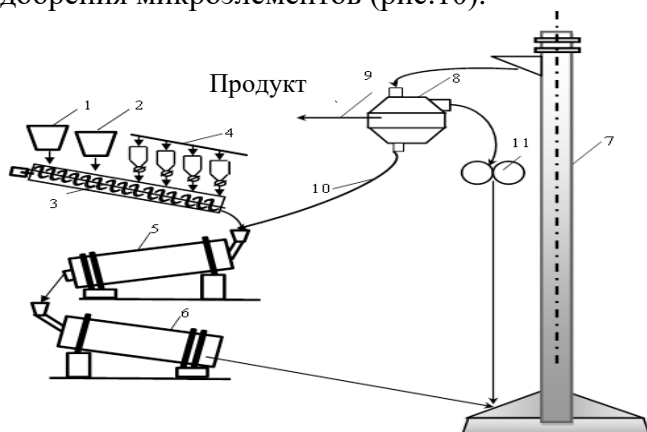


Рисунок 10. Принципиальная технологическая схема утилизации шлака ТО и бурового шлама: 1-емкость для серной кислоты, 2- бункер для шлака ТО, 3- шнек, 4- бункеры для модификаторов, 5- гранулятор, 6- сушилка, 7- элеватор, 8- ярусное сито, 9- линия готовой продукции; 10- линия ретура; 11- дробилка

Изучена переработка трехкомпонентного сырья, содержащего шлак твердого отхода, доломит и фосфогипс [15]. Измельченное сырье до крупности частиц до 5 -10 мм подвергали разложению серной кислотой, представляющей отход нефтеперерабатывающего завода, концентрацию которой довели 10-20 %. Норму расхода серной кислоты приняли за 100% от стехиометрии. С целью выявления взаимосвязи режимов процесса на характеристики получаемых удобрений изучена важность варьирования технологических режимов.

Установлено, что порядок смешения реагентов не оказывает влияние на соотношение полученных жидкой и твердой фаз. Исследованы временные изменения направленности процесса под влиянием таких технологических параметров как концентрация H_2SO_4 и температура процесса.

Картина температурной зависимости накопления CaO , идентичная по своему характеру как для 10%, также и для 20% концентрации серной кислоты, отражающая две области. Во временной области 5-20 мин наблюдается интенсивное накопление оксида кальция. С переходом в температурный интервал 20 – 30 мин, отмечается едва заметное накопление оксида кальция, подтверждающее завершение процесса разложения доломита.

Характер влияния концентрации серной кислоты на накопление CaO в твердой фазе в зависимости от температуры процесса разложения, свидетельствует об уменьшении накопления оксида по всему температурному интервалу при переходе от использования 10% концентрации H_2SO_4 к 20% концентрации (рис.11).

Такой характер изменений, отраженных на диаграммах вполне может быть объяснен тем, что полная диссоциация серной кислоты обеспечивается в случае, когда плотность H_2SO_4 приближается к плотности воды, т.е. при сильном разбавлении кислоты. Повышение концентрации кислоты способствует увеличению содержания кальция в жидкой фазе, а именно в виде CaHSO_4 .

Учитывая, что при получении комплексного удобрения приоритетным является содержание в составе удобрения CaSO_4 , который в отличие от вымывающегося CaHSO_4 сохранится в почве, то эффективность процесса будет обеспечена при использовании 10% серной кислоты.

Обобщая полученные экспериментальные результаты, следует отметить, что за оптимальные условия технологических параметров переработки исследованного сырья в рассмотренных интервалах можно принять кислотное разложение 10% H_2SO_4 в температурном интервале 40-50°C в течение 20-25 минут. В этих условиях изучено влияние соотношения компонентов сырья на состав полученных образцов минерального удобрения (табл.6).

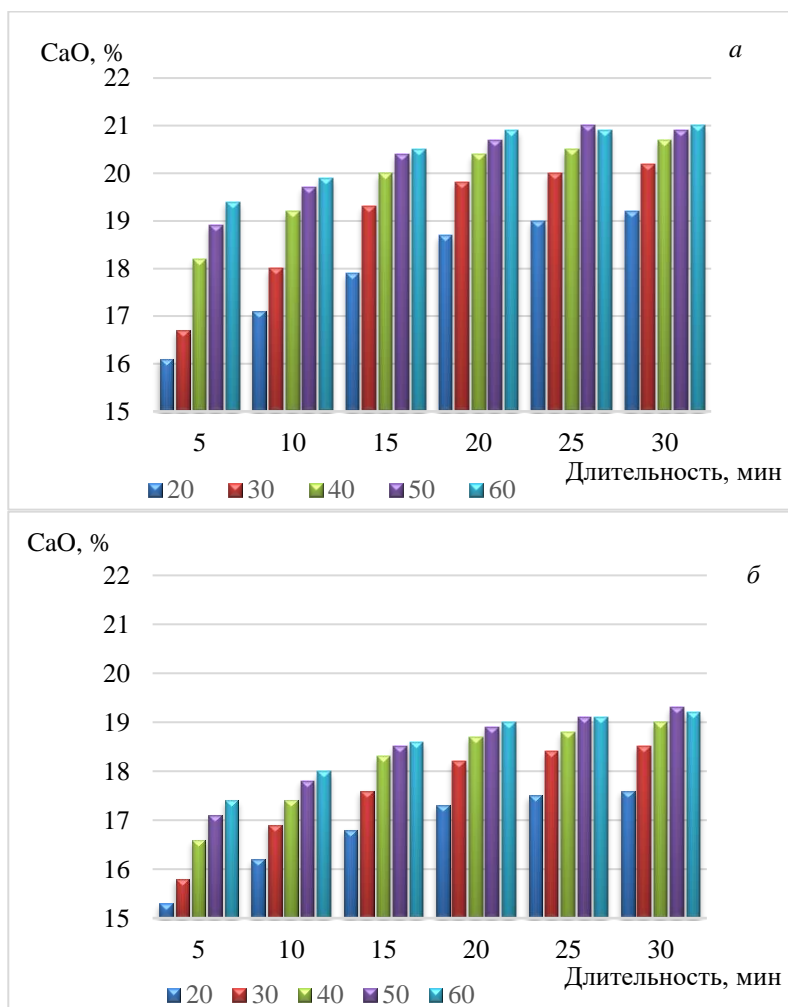


Рисунок 11. Влияние параметров процесса на накопление CaO : а) 10% H₂SO₄; б) 20% H₂SO₄

Как показали результаты экспериментов (табл. 6) увеличение содержания доломита привело к увеличению прочности гранул до 27,8 кгс/см². Полученный результат вполне может быть объяснен тем, что шлак, полученный в результате высокотемпературной переработки ТО, содержит укрупненные частицы спекания.

Таблица 6

Характеристика удобрения в зависимости от состава сырья

№	Содержание компонентов сырья, г			Содержание оксидов, масс, %				Статическая прочность гранул, кгс/см ²
	Шлак ТО	Фосфогипс	Доломит	CaO	MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O	
1	50	25	25	13,0	2,15	0,21	0,12	21,2
2	60	25	25	15,2	2,18	0,22	0,12	21,9
3	70	25	25	18,1	2,21	0,24	0,13	22,4
4	80	25	25	19,7	2,24	0,25	0,14	23,2
5	90	25	25	20,2	2,25	0,27	0,16	23,9
6	100	25	25	20,4	2,27	0,29	0,16	24,4
7	100	50	25	27,7	2,23	0,31	0,18	24,6
8	100	25	40	23,8	2,68	0,29	0,17	27,2
9	100	25	50	24,1	2,85	1,29	0,18	27,8

Структура поверхности таких частиц при их дроблении сохранит впадины и поры, обеспечив тем самым шлаку роль связующего для компонентов сырья. В результате интенсивного взаимодействия порошкообразного доломита с поверхностью шлака происходит повышение вязкости смеси, приводящее к прочности гранул.

Проведенные исследования выявили условия переработки выбранного сырья, с возможностью регулирования характеристик образцов полученного комплексного удобрения. Разработанные способы и технологические схемы позволят получать удобрения с заведомо требуемым качеством с использованием местных природных ресурсов в сочетании с отходами промышленности Азербайджана.

ВЫВОДЫ

1. Изучена возможность использования геотермальных вод Азербайджана, выходящих на поверхность с температурой 25-75°C, содержащих H₂S для обезвреживания органической составляющей ТБО. Установлено влияние концентрации H₂S на степень обезвреживания с учетом температуры, показавшее

смещение максимума степени обезвреживания в сторону уменьшения температуры геотермальной воды при повышении концентрации H_2S , что позволит расширить географию выбора используемых источников.

2. Впервые разработана технология получения органоминеральных удобрений с вовлечением в переработку обезвреженной органической составляющей ТО геотермальными водами Азербайджана, содержащими H_2S , с использованием в качестве модификатора местного фонолита как источника калия и ракушечника для нейтрализации полученной пульпы.

3. Установлена возможность использования монтмориллонита в качестве модификатора при переработке органической составляющей ТО для получения Si - органоминеральных удобрений, а также его роль в повышение статической прочности гранул.

4. Определено влияние температуры, продолжительности процесса, концентрации и нормы расхода азотной, серной и фосфорной кислот на степень извлечения основных полезных компонентов, присутствующих в полученных минеральных удобрениях, при переработке бурового шлама совместно с местными каолиновыми глинами. Выявлены оптимальные условия сернокислотной переработки Нахичеванского фосфорита совместно со шлаком сжигания ТО и фосфоритом. Определено, что содержание $\text{P}_2\text{O}_{5\text{св}}$ в продуктах переработки зависит от концентрации и нормы расхода H_2SO_4 , а также состава используемого сырья.

5. Осуществлен качественно управляемый процесс совместной переработки шлама ТО, доломита и фосфогипса в сложные минеральные удобрения варьированием состава смесового сырья, концентрации серной кислоты и температуры реакционной среды. Обоснована роль шлама ТО и количества введенного доломита в состав сырья на увеличение статической прочности гранул полученного сложного минерального удобрения.

6. Предложены принципиальные технологические схемы, позволяющие перерабатывать отходы промышленности

Азербайджана и местные природные ресурсы в сложные минеральные удобрения.

7. Показана возможность импортозамещения за счет собственного производства органоминеральных и комплексных минеральных удобрений, представляющих собой исключительную зависимость от органоминерального комплекса, при решении продовольственной программы.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в следующих работах

1. Alosmanov, M.S., Mammadov, V.A., Khalilova, H.Kh., Garaybeyli, S.A. The use natural mineral compounds for the treatment and utilization of solid waste containig nutrients //The 36th National and the 3rd International Geosciences Congress, Tehran. 2018, 25-27 February, p.161-162.

2. Garaybayli, S.A., Gambarov, M.B., Ataev, M.S., Alosmanov, M.S. Development of ecotechnology of a slag produced from municipal rom municipal solid wastes (MSW) incineration by adding modifiers (phosphorite and phosphogypsum) //Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. Vienna: – 2018. № 5 – 6, p. 41-44.

3. Alosmanov, M.S., Dağ-mədən və neft sənayesi tullantılarının emalı üsulu, İxtira İ2018 0022, Azərbaycan Respublikası / Məmmədov, V.A., Feyzullayev, Ə.Ə., Hüseynov [və b.]

4. Gəraybəyli, S.A., Həsənov, Ə.A., Alosmanov, M.S. Modifikatorların (fosforit və fosfogips) əlavəsilə bərk məişət tullantılarının (BT) yandırılmasından alınan şlakın ekotexnologiyasının işlənməsi // Elmi-texniki Jurnal Ekoenergetika, – Bakı: – 2019. №3, – s. 26 – 29.

5. Alosmanov, M.S., Üzvi – mineral gübrənin alınması üsulu, İxtira İ2019 0052, Azərbaycan Respublikası / Həsənov, Q.S., Hüseynov, D.A., Məmmədov, M.N. [və b.]

6. Герайбейли, С.А., Байрамов, С.М., Севдимова, Е.Д. Разработка технологии многокомпонентного конденсата на основе шлака от сжигания твердых бытовых отходов с добавлением доломита, фосфогипсита и отходов H₂SO₄ // –

Moskow: International scientific journal “Modern Science” , – 2019. – № 4(3), – с.166-171.

7. Герайбейли, С.А. Разработки технологии повышения плодородие почв с использованием отходов и полезных ископаемых // Colloquium - journal. – Warszawa, Polska: – 2019. №10 (34), – с. 69-72.

8. Geraybeyli, S.A. Preparation of organic mineral complex fertilizers using slag – sludge waste with addition of organic compounds // Materials of the International Conference «Scientific research of the SCO countries: Synergy and integration», – Beijing, China: – November 19, – 2019, p. 137 -141.

9.Герайбейли, С.А. Технология повышения плодородия почв с применением отходов различных отраслей промышленности // Тезисы и материалы Международной научной конференции «Перспективы инновационного развития химической технологии и инженерии», – Сумгаит: – 28-29 ноября, – 2019. – с. 285 -287.

10. Geraybeyli, S.A. Acid – free method for obtaining organomineral fertilizer // İnternational confarence on aktual problems of chemical engineering, dedicate to the 100 anniversary of the Azerbaijan Stat Oil and Industry University. - Baku, Azerbaijan: – 24-25 december, – 2020. p.369 -371.

11.Герайбейли, С.А. Разработка получения комплексного удобрения на шлака, шлама с добавлением местного модификатора // Сборник статей по материалам LXXX Международной научно – практической конференции «Инновационные подходы в современной науке», – Москва: Изд. (Интернаука), – 2020. № 20 (80), с. 53 –6.

12. Герайбейли, С.А., Исмаилова, Р.А.Исследование возможности переработки шлака сжигания ТБО в комплексные минеральные удобрения // Химическая безопасность – Москва: – 2021. Том 5, № 2, – с. 138 -147.

13. Garaybayli,S.A. Comprehensiveprocessing of drill sludge and agro-ore rawmaterials of Azerbaijan info mineral fertilizes // – Baku: Proceedings of Azerbaijan High Technical Educational Institutions, 2022. Vol. 13, Issue 02, – p.60-65.

14. Geraybeyli, S.A. Recycling slag from combustion of MSW into complex mineral fertilizers using poor phosphorite // Chemical problems. – 2022. No. 2(10), – p.138- 144.

15. Garaybeyli, S.A. Joint recycling MSW slag and drill cuttings into mineral fertilizers with lean-grade phosphorite // Chemical problems. – 2022. No. 4(20), – p. 317-324.

16. Герайбейли, С.А. Экологическая безопасная технология при разработке отходов промышленности в Азербайджане с использованием местных ресурсов // Ümummilli lider Heydər Əliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş “Azərbaycanda kənd təsərrüfatının innovativ yollarla inkişafı və ekoloji problemləri” Elmi konfransının materialları /– Bakı: – 14 dekabr, – 2023. – s.146-150.

17. Герайбейли, С.А. Использование геотермальных вод Азербайджана для обезвреживания органической составляющей твердых бытовых отходов // – Баку: Известия Азербайджанского Национального Аэрокосмического Агентства, – 2023. №(26), – s.30-37.

18. Garaybayli, S.A. Solving environmental problems by recycling municipal solid waste // - Baku: Proceedings of Azerbaijan High Technical Educational Institutions, Multidisciplinary journal refereed&reviewed journal, – 2024. Vol. 36 (05), Issue 01, – p.305-312.

Личный вклад соискателя в совместных работах с соисполнителями

[7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18]– самостоятельные работы автора

[1, 2, 3, 4, 5, 6] – постановка задачи, разработка процедуры обработки твердых отходов и методов утилизации, проведение опытных экспериментов, анализ и оценка результатов принадлежит автору.



Защита диссертации состоится 31 января 2025 года в 15⁰⁰ на заседании Диссертационного Совета FD 1.38 при Национальном Аэрокосмическом Агентстве Министерства Обороны Промышленности Азербайджанской Республики.

Адрес: AZ 1115, г.Баку, Бинагадинский р-н, 8-й м/р, ул.С.С.Ахундова 1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального Аэрокосмического Агентства Министерства Обороны Промышленности Азербайджанской Республики.

Электронная версия диссертации и автореферата размещены на официальном сайте www.nasa.az Национального Аэрокосмического Агентства Министерства Обороны Промышленности Азербайджанской Республики.

Автореферат разослан 27 декабря 2024 года.

Подписано в печать: 23.12.2024

Формат бумаги: 60x84^{1/16}

Объем: 37026

Тираж: 70