

УДК 504:661.631.4

**ПЕРЕРАБОТКА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ШЛАМОВ С
ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ФОСФОРА**

Канд. техн. наук

С.В. Викторов

Для улучшения экологических показателей существующего производства извлечения фосфора электротермией предложены новые технологии по переработке «богатых» и «бедных» фосфорсодержащих шламов с извлечением фосфора.

Фосфор играет важную биологическую роль в жизнедеятельности растительных и живых организмов [2, 7]. Наиболее перспективным и основным источником фосфатного сырья в Республике Казахстан для производства фосфора является фосфоритный бассейн Каратау-Жанатас, интенсивное развитие которого послужило созданию фосфорной промышленности по производству фосфора, термической фосфорной кислоты, моющих средств, технических солей, фосфорных удобрений и кормовых фосфатов. Наиболее крупным потребителем фосфатов является сельское хозяйство. Потребность сельского хозяйства Республики Казахстан в различных удобрениях составляет 1,7 млн. тонн в год (расчетная потребность 3 млн. тонн в год, данные 1991 г.). Доля кормовых фосфатов от производимых удобрений как в нашей стране, так и за рубежом составляет примерно 15 %.

В 1988 году 75 % получаемого фосфора перерабатывалось на термическую фосфорную кислоту, более половины которой расходовалось на производство моющих средств и фосфорных солей, а остальная часть – на кормовые фосфаты и минеральные удобрения. Экспортировалось порядка 12 % фосфора. Остальное – это продукты прямой переработки фосфора и прочее [11]. Оставшиеся 10...15 % товарного фосфора использовались для получения производных элементарного фосфора: пентасернистого и трёххлористого фосфора, фосфидов различных металлов и фосфорорганических соединений. В настоящее время 10 % товарного фосфора перерабатывается на моющие средства, остальное отправляется на экспорт.

Применяемая в настоящее время технология получения элементарного фосфора основана на использовании системы двух последовательно соединенных конденсаторов скрубберного типа, в которых печной газ орошается циркуляционной водой, сконденсированный при этом фос-

фосфорсодержащий продукт собирается в фосфоросборниках, затем подается в отстойники-хранилища, где расслаивается на фосфор и так называемый фосфорсодержащий шлам, представляющий собой сложную трудноразделимую структурированную эмульгосуспension, состоящую из фосфора, минеральной части и воды [8, 13].

Дисперсионный анализ шламов методом микроскопии показал, что фосфорсодержащие шламы являются полидисперсными системами с нормальным законом распределения частиц фосфора по объему. Фосфорсодержащие шламы включают в себя непрерывно распределенную дисперсионную среду – фосфор, в которой имеются включения шламовых коагуляций размерами 10...2000 мкм, представляющих собой дискретные частицы фосфора овальной формы, покрытые стабилизирующей органической пленкой из органических веществ, тонко-дисперсной пыли и воды на границах раздела фаз, и непрерывно распределенную дисперсную среду из минеральной части (SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , Na_2O , CaO , Fe_2O_3 , C , MgO , Al_2O_3 , F и др.) в виде твердых частиц.

В гидродинамическом отношении эта трудноразделимая многокомпонентная система ведет себя как эмульгосуспension. И, в зависимости от исходного состава агломерата, нарушений технологического процесса, подачи влажного сырья, при работе на пониженной мощности (при работе на одном электрофилт্রে) могут образовываться следующие эмульгосуспension с твердыми частицами (дисперсоидами) из минеральной части по степени дисперсности d_f : $d_f = (1...9) \cdot 10^{-5}$ м; $d_f = (2...16) \cdot 10^{-5}$ м; $d_f = (1...8) \cdot 10^{-4}$ м; $d_f = 1,6 \cdot 10^{-3}$ м [6].

При содержании в эмульгосуспension фосфора более 50 % («богатые» шламы) в ней больше признаков эмульсии, а при содержании фосфора менее 50 % («бедные» шламы) она проявляет в большей степени признаки суспензии.

Реологические исследования, проведенные с помощью капиллярного вискозиметра АКВ-2М при рабочей температуре 70 °С показали, что «богатые» фосфорсодержащие шламы ведут себя, как ньютоновские жидкости с динамическим коэффициентом вязкости $\mu = 0,01367$ пуаз и плотностью $\rho = 1,623$ г/см³, и хорошо описываются аналитической формулой Бэтчелора-Ванда.

В целях снижения выхода шлама электротермические печи РКЗ-48ф (ДПО «Химпром») с установленной мощностью 48 МВА и РКЗ-80ф (НДФЗ) с установленной мощностью 80 МВА снабжены электрофилтрами, которые при работе в нормальном режиме могут поглотить до 99 % поступающей пыли.

В настоящее время темпы развития фосфорной промышленности сдерживаются ухудшением качества фосфоритов, отсутствием действующих предприятий по реализации эффективных технологий обогащения и термической подготовки бедных и труднообогатимых руд сложного минералогического состава [1]. Это приводит к усложнению энергоемкого процесса возгонки фосфора (процесс протекает при температуре 1620...1770 °К с расходом на 1 тонну фосфора 14000...16000 кВт/ч электроэнергии) и его конденсации, что способствует выходу фосфорсодержащих шламов – продуктов конденсации фосфора с остатками пыли и летучих соединений до 30 % от объема получаемого фосфора, что привело за 35 лет работы ДПО «Химпром» к заполнению шламами испарительных бассейнов фосфорсодержащих стоков на 32 гектарах с содержанием фосфора в них от 20 % до 60 %.

Учитывая токсические свойства элементарного фосфора, его складирование и долгое хранение в испарительных бассейнах фосфорсодержащих стоков с позиции охраны окружающей среды и здравоохранения являются преступным экологическим нарушением, которое сурово наказывается в других странах. Например, в США за хранение фосфорного шлама в отстойнике фосфорное предприятие Rhodia Ink (штат Монтана), выплатила в 2004 году экологический штраф за два уголовных преступления: Сохранение Ресурса – 16,2 миллиона \$ США и Акт Восстановления – 1,8 миллионов \$ США. Штраф был наложен по приказу американского Управления по охране окружающей среды.

Поэтому актуальными остаются проблемы, направленные на внедрение экологичных и ресурсосберегающих технологий по извлечению фосфора из шлама и установок для их реализации с низкими капитальными и энергетическими затратами при высокой эффективности извлечения фосфора из шлама [3]. Исследования, посвященные разделению фосфорсодержащих шламов с извлечением фосфора, привели к созданию новых вихревых энергетических сепараторов [4, 9, 10, 12] и реконструкции известных центробежных сепараторов и центрифуг [5].

На основе выявленных режимов разрушения структуры фосфорных шламов и механизма энергетического разрушения текучей жидкой среды в энергетическом сепараторе разработаны новый способ и установка для извлечения фосфора из «богатых» шламов. Разработанная технология реализуется на установке с энергетическим сепара-

тором, смонтированным на погружном химическом насосе, установленном на отстойнике-хранилище шлама, приведенной на рисунке.

Разогретый фосфорсодержащий шлам насосом 1 нагнетается в энергетический сепаратор 2 через тангенциально установленную решетку кавитаторов 3, формируя закрученные вихревые струи в сторону конуса 4 с созданием противоточно вращающегося потока в осевой зоне, в которую путем открытия вентиля 5, спутно подают с закруткой водяной пар.

Центральный закрученный поток по трубе 6 всасывается насосом 1 и вновь нагнетается в сепаратор 2. Взаимодействие противоточных закрученных потоков шлама вместе с паром в режиме гидродинамической кавитации приводит к энергетическому разделению структуры шлама и расслоению фаз с повышением давления и температуры на периферии сепаратора 2.

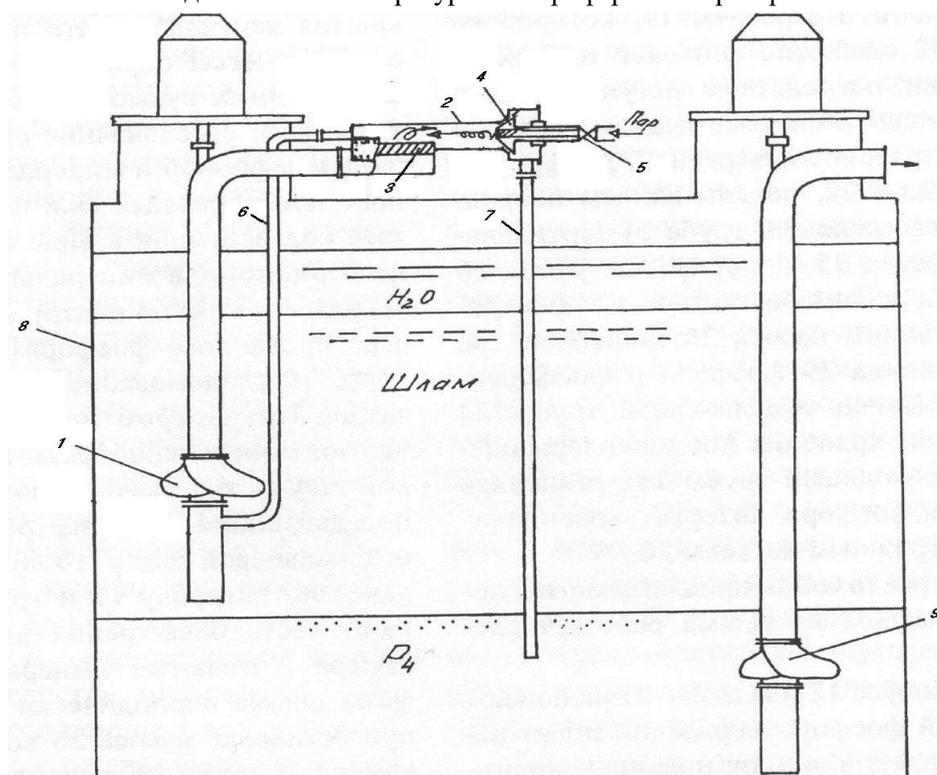


Рис. Установка для извлечения фосфора из шлама.

Для извлечения агрегированного фосфора, сепарирующегося по периферии, открывают конус 4 с кольцевым зазором меньшим размеров, преобладающих минеральных частиц в шламе, в пределах 30...50 мкм. Вследствие высокой текучести, фосфор дросселирует под давлением из периферийной зоны сепаратора по трубе 7 в нижнюю часть отстойника 8.

Накапливаемые в сепараторе 2 отмытые минеральные частицы твердой фазы шлама периодически выносятся из последнего при остановке насоса 1 водяным паром по тракту: сепаратор 2 – труба 6 – насос 1 и далее флотационным выносом пузырьками пара через слой шлама на границу раздела «вода-шлам». Отсепарированный фосфор откачивается из отстойника 8 насосом 9.

Результаты опытно-промышленных испытаний энергетического сепаратора с диаметром камеры энергетического разделения 0,1 м, установленного на погружном насосе ТХИ 45/31, приведены в табл. 1. Технологический процесс и установка рекомендованы к внедрению для переработки фосфорсодержащих шламов [12].

Таблица 1
Параметры технологического процесса извлечения фосфора из «богатых» шламов

Номер опыта	Средняя концентрация фосфора в исходном шламе, %	Расход пара, т/сут	Температура шлама, °С	Давление на входе в сепаратор, МПа	Производительность сепаратора по фосфору, т/сут	Концентрация фосфора, %		Степень извлечения фосфора, %
						в отводе	в сливе	
1	71,7	15	70	0,3	1,7	99,1	6,8	91,7
2	83,6	20	75	0,3	2,6	99,5	5,7	93,1
3	64,1	25	80	0,3	1,4	99,4	7,0	90,9
4	52,4	30	70	0,3	0,9	99,2	7,3	87,4
5	40,3	40	75	0,3	0,7	99,3	5,2	89,3

Количество фосфора в фосфорсодержащих шламах со средней концентрацией фосфора порядка 40 %, накопленного за период работы ДПО «Химпром» с 1968 г. в испарительных бассейнах фосфорсодержащих стоков, которые в настоящее время заполнены, в пересчете на элементарный фосфор составляет не менее 400 000 тонн.

При проектируемой мощности цеха по переработке фосфорсодержащего шлама с испарительных бассейнов на ТОО «Химпром» 50 тонн в сутки на их переработку уйдет 23 года. За это время цех выпустит продукции в ценах 2005 года на сумму 600 миллионов \$ США.

Для получения товарного фосфора по разработанной технологии потребуются следующие ресурсы: пар, вода, азот, сжатый воздух, электро-

энергия. При этом дополнительно извлекаемый фосфор из шлама характеризуется низкими эксплуатационными затратами и как продукт пользуется повышенным экспортным спросом. Одна тонна фосфора на мировом рынке стоит порядка от 1250 до 1500 \$ США, что позволит при его реализации получить высокую прибыль.

Для переработки «бедных» фосфорсодержащих шламов предлагается центрифугирование разогретой до (75...80) °С водной фосфорсодержащей эмульгосуспензии в тарельчатом сепараторе [5]. В процессе опытных испытаний в цехе № 5 ЖФ ТОО «Казфосфат» были получены положительные результаты со степенью извлечения фосфора 99,0 %. Данные испытаний приведены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры центрифугирования «бедных» фосфорсодержащих шламов

Номер опыта	Средняя концентрация фосфора в исходном шламе, %	Расход шлама, дм ³ /с	Расход воды, дм ³ /с	Температура шлама, °С	Производительность сепаратора по фосфору, кг/с	Концентрация фосфора в минеральной части, %	Степень извлечения фосфора из шлама, %
1	54,7	0,02	0,01	75	0,0175	0,69	99,31
2	43,3	0,02	0,015	80	0,013	0,55	99,45
3	25,2	0,02	0,02	80	0,007	0,7	99,23
4	15,5	0,015	0,025	75	0,0031	0,99	99,01
5	10,1	0,01	0,02	80	0,0013	1,04	98,96

Достоинством технологии является ее непрерывность и эффективность при низком содержании фосфора в исходном шламе порядка ~10 %

Реализация предлагаемых технологий по переработке «богатых» и «бедных» фосфорсодержащих шламов имеет важное значение для сохранения естественного фона окружающей среды, так как ареалы рассеяния и миграции токсичных компонентов фосфоросодержащих шламов из испарительных бассейнов создают в регионе область негативного давления загрязняющих веществ, формирующего опасную техногенную нагрузку на состояние окружающей среды: почвы, атмосферный воздух, поверхностные и грунтовые воды.

Автор приносит благодарность руководству и работникам ТОО «Казфосфат» и НДФЗ за содействие в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бержанов Д.С., Ажибаев Т.Р., Джусупов Б.М. Химическое обогащение фосфоритов Каратау для получения моносырья. КазгосИНТИ, Серия: неорганическая химия, обзорн. информ. Алматы, 1993. – 40 с.
2. В. Везер. Фосфор и его соединения. М.: ИЛ., Т.1, 1962. – 687 с.
3. Викторов С.В. Экспериментальные и промышленные испытания энергетического сепаратора / Научн.-техн. сб.: Новости науки Казахстана, КазгосИНТИ, Вып. 3. – 2002. – С. 33-37.
4. Закономерность формирования параллельно движущихся вихревых струй при течении потока газа или жидкости через систему поперек к нему расположенных дискретных источников / Авт.: О. С. Балабеков, А.А. Волненко, С.Ж. Пралиев, Б.Н. Корганбаев, М.О. Балабекова, С.В. Викторов. Научное открытие РАЕН, диплом № 269, 2004.
5. Заявка №2004/0265.1, кл. С 01 В 25/02, В 01 D 21/26. Способ извлечения фосфора из шлама / Франгулиди Л.Х., Викторов С.В., Голиков А.Н.; полож. реш. № 12-2/ИЗ-313 от 02.03.2005.
6. Кац В.Я. Гидромеханические процессы перемешивания в задачах утилизации фосфорсодержащих шламов и гомогенизация жидких продуктов фосфорных производств. Автореф. дис. ... докт. техн. наук. Казань, 1991. – 34 с.
7. Кулаев И. С. Биохимия высокомолекулярных полифосфоров. М.: Химия, 1975. – 248 с.
8. Патрушев Д.А., Полубоярцев А.Г. О механизме образования и некоторых свойствах фосфорного шлама. М.: Хим. промышленность, №7. – 1964. – С. 409-502.
9. Предпатент РК № 12244, кл. F 25 В 9/04, С 01 В 25/02. Способ извлечения фосфора из шлама и установка для его реализации / Балабеков О.С., Барлыбаев М.Р., Викторов С.В., бюл. №11, 2002.
10. Предпатент РК № 14750, кл. F 25 В 9/02, F 04 F 5/42. Способ энергетической сепарации водной среды и энергетический сепаратор для осуществления способа / Балабеков О.С., Волненко А.А., Викторов С.В., бюл. № 7, 2004.
11. Производство фосфора и карбида кальция в СССР и за рубежом / Сост.: Ю.Я. Туров, В.В. Балашов, Е.В. Сотникова и др. ЛенНИИгипрохим, М.: 1988. – 50 с. (Пром-сть по пр-ву мин. удобрений. Сер.: фосфорн. пром-сть: обзорн. информ./ НИИТЭХИМ).

12. Разработка технологии энергетического извлечения фосфора из шлама (Испытание энергетического сепаратора для извлечения фосфора из шлама в опытно-промышленных условиях и разработка технической документации). Отчет о НИР (закл.) / КазгосИНТИ, гос. рег. №0199 РК 00178, инв. № 0200 РК 00717; ТарГУ им. М.Х. Дулати; рук. Викторов С.В., Тараз, 2000.-31 с.
13. Технология фосфора / Под. ред. В.А. Ершова и В.Н. Белова, Л.: Химия, 1979. – 336 с.

Таразский Государственный университет им. М.Х. Дулати

**ФОСФОРДЫ ШЫҒАРУ АРҚЫЛЫ ҚҰРАМЫНДА ФОСФОРЫ БАР
ШЛАМДАРДЫ ҚАЙТА ӨНДЕУ**

Техн. ғылымд. канд. С.В. Викторов

Қолданыстағы электротермия мен фосфор шығару өндірісінің экологиялық көрсеткіштерін жақсарту үшін жаңа технологиялар ұсынылды қайта өндеу «бай» және «кедей» фосфорды шығару арқылы құрамында фосфоры бар шламдарды.