

А. Тевяшова*

д.х.н., профессор, Научная школа медицинской химии, Бремен, Германия

*Автор для корреспонденции: a.tevyashova@constructor.university

ИННОВАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ФОСФОРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Аннотация

Утилизация фосфорсодержащих отходов является актуальной проблемой химической промышленности. Хранение шламов осуществляется в шламонакопителях, занимающих огромные земельные участки. При у

тилизации шламов и ликвидации шламонакопителей прекратится вредное влияние отходов на почву, высвободятся большие площади под хозяйственное землепользование и расширится сырьевая база производства минеральных удобрений. В связи с этим проведены исследования по разложению фосфорсодержащих шламов серной кислотой с дальнейшим гранулированием полупродукта аммонизированным раствором фосфорной кислоты. Исследовано разложение фосфорсодержащих шламов с пониженной нормой серной кислоты в широком диапазоне концентраций и температур исходной серной кислоты. Определены оптимальные условия разложения фосфорсодержащих шламов серной кислотой. Исследован процесс грануляции полупродукта, полученного при разложении фосфорсодержащего шлама серной кислотой, путем увлажнения его аммонизированным раствором фосфорной кислоты. Определены оптимальные параметры процесса грануляции. Исследованы физико-механические свойства продукта полученного из фосфорсодержащих шламов. Выявлено положительное влияние добавки аммонизированного раствора фосфорной кислоты на физико-механические свойства продукта. Показано, что продукт содержит питательные вещества азот, фосфор и калий, практически негигроскопичен и не слеживается, гранулы обладают большой механической прочностью. Таким образом, доказана возможность и разработана технология переработки фосфорсодержащих шламов на NPK-удобрения.

Ключевые слова: фосфорсодержащие отходы, серная кислота, фосфорная кислота, разложение, грануляция, гигроскопичность, слеживаемость, NPK-удобрения.

Введение

Переработка фосфорсодержащих шламов является актуальной проблемой химической технологии. Фосфорсодержащие шламы образуются при производстве фосфора электротермическим способом и представляют собой гетерогенную смесь, состоящую из фосфора, минеральных примесей и воды. Анализ литературных данных показал, что существуют различные способы переработки фосфорсодержащих шламов, но эффективность этих очень низкая, они требуют дополнительных расходов и не дают возможность получить товарный продукт. В связи с этим разработка и реализация рационального и экономичного технического решения, обеспечивающего максимальную степень использования фосфорсодержащих шламов является актуальной проблемой.

Материалы и методы

В настоящее время на территориях фосфорных заводов накопилось большое количество техногенных отходов. Фосфорсодержащие шламы находящиеся в шламонакопителях имеют следующий состав: 0,02-7,94% P₄, 10,25-20,85% P₂O₅общ., 4,43-8,82% P₂O₅усв., 1,5-10,62% K и другие примеси. Если обратить внимание на состав шламов, то можно заметить что около 60% P₂O₅общ. находится в усвояемой форме и кроме того имеется еще один питательный элемент – калий. На наш взгляд одним из перспективных методов переработки фосфорсодержащих шламов является производство из них NPK-удобрений (азот-фосфор-калий) путем разложения их пониженной нормой серной кислотой с последующей грануляцией полученного продукта

аммонизированным раствором фосфорной кислоты (АРФК), что позволяет использовать техногенные отходы производства, получить ценное удобрение с низкой себестоимостью. В связи с этим был изучен процесс разложения фосфорсодержащих шламов серной кислотой в широком диапазоне норм (60-100% от стехиометрического количества), концентраций (30-70% H_2SO_4) и температур (25-60°C). Стехиометрическую норму серной кислоты рассчитывали на общее количество P_2O_5 в шламе. Для упрощения проведения экспериментов использовали фосфорсодержащие шламы с меньшим содержанием элементного фосфора. Для проведения лабораторных исследований был использован шлам следующего состава (масс.%): 13,25 $P_2O_{5\text{общ.}}$, 7,23 $P_2O_{5\text{усв.}}$ және 3,82 К. Как видно, из состава шлама примерно 60% P_2O_5 находится в усвояемой форме, кроме того в составе шлама имеется питательный элемент калий. Эксперименты, анализ продукта и расчет степени разложения проводили известными способами. Технологические параметры процесса, результаты анализов и расчетов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Условия эксперимента, результаты анализов и расчетов

№	Концентрация серной кислоты, %	Норма серной кислоты, %	Температура серной кислоты, °C	P_2O_5 общ., %	P_2O_5 усв., %	Степень разложения, %
1.	70	100	50	12,01	8,62	71,81
2.	70	60	50	12,51	9,20	73,52
3.	45	100	50	13,00	10,66	82,00
4.	45	60	50	13,16	10,75	81,70
5.	30	100	50	12,74	8,01	63,95
6.	30	60	50	12,92	8,12	62,90

Результаты и обсуждение

По результатам исследований видно, что влияние концентрации серной кислоты на степень разложения фосфорсодержащих шламов неоднородно. При использовании серной кислоты с концентрацией 45% H_2SO_4 достигается наибольшая степень разложения фосфорсодержащих шламов. Это объясняется тем, что при такой концентрации кислоты создаются благоприятные условия для роста крупных кристаллов сульфата кальция, которые в меньшей степени затрудняют доступ кислоты к поверхности непрореагировавшего шлама. С увеличением концентрации кислоты с 45% до 70% H_2SO_4 степень разложения уменьшается, что объясняется малым возрастанием активности кислоты по мере увеличения ее концентрации по сравнению с увеличением сопротивления слоя кристаллов сульфата кальция, увеличением вязкости кислоты, уменьшением активности ионов водорода и уменьшением подвижности жидкой фазы.

Из данных приведенных в таблице 1 видно, что с увеличением нормы серной кислоты степень разложения фосфорсодержащих шламов возрастает. Однако, увеличение нормы серной кислоты приводит к уменьшению содержания $P_2O_{5\text{общ.}}$, следовательно и к уменьшению содержания $P_2O_{5\text{усв.}}$. Это объясняется взаимной компенсацией двух противоположных факторов: с одной стороны, с увеличением нормы серной кислоты возрастает степень разложения шламов, а с другой стороны, благодаря введению большого количества серной кислоты происходит разубоживание получаемого продукта балластным сульфатом кальция. Значит повышение нормы серной кислоты нецелесообразно как с технологической, так и с экономической точки зрения. При норме серной кислоты 60% от стехиометрии степень разложения составляет 81,7%, т.е. при смешивании и вызревании в суперфосфатной камере процесс полностью заканчивается.

Таким образом, по результатам проведенных исследований определены оптимальные

условия процесса разложения фосфорсодержащих шламов серной кислотой: норма серной кислоты – 60-65% от стехиометрического количества; концентрация серной кислоты – 40-45% H_2SO_4 и температура серной кислоты - 50-60°C.

При этих оптимальных условиях был получен продукт содержащий 13,16% $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}$ и 10,75% $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв}}$. Этот продукт по составу не соответствует требованиям стандарта, поэтому с целью повышения качества продукта и соответствия его требованиям стандарта предлагаем гранулировать полученный продукт аммонизированным раствором фосфорной кислоты (АРФК), что приведет к улучшению химических и физико-химических свойств продукта, кроме того продукт обогатится еще одним питательным элементом – азотом.

С целью определения оптимального технологического режима процесса грануляции были исследованы влияния различных факторов на выход товарного продукта, время окатывания гранул, химический состав и физико-механические свойства продукта. В частности, влияние количества добавки аммонизированного раствора фосфорной кислоты (АРФК), концентрации фосфатов аммония в АРФК и массового соотношения $\text{R}=\text{NH}_3:\text{P}_2\text{O}_5$ в АРФК, используемого для увлажнения полупродукта перед грануляцией.

Исследование показали, что оптимальное количество добавки АРФК (такое, когда достигается максимальный выход) очень узкий интервал, за пределами которого либо окатывание не происходит, либо идет спонтанное слипание. Необходимо отметить, что с увеличением концентрации фосфатов аммония в АРФК увеличивается оптимальное его количество. Это связано с тем, что с увеличением концентрации фосфатов аммония в АРФК количество влаги в нем уменьшается и для того, чтобы влажность смеси была в пределах нормы, необходимо увеличивать количество подаваемого раствора. Проведенные исследования показали, что оптимальное количество добавки АРФК составляет 30-32г на 100г порошковидного полупродукта, и концентрация фосфатов аммония в АРФК 26-28%.

Изучение влияния массового соотношения $\text{R}=\text{NH}_3:\text{P}_2\text{O}_5$ в АРФК показало, что при значениях R в пределах 0,21-0,54 время окатывания гранул почти не меняется. Формирование гранул происходит в первые 5-6 минут, а дальнейшее увеличение времени окатывания не приводит к увеличению размеров гранул. Увеличение массового соотношения R в АРФК выше 0,54 приводит к заметному сокращению времени окатывания гранул, однако при этих условиях получают очень крупные гранулы и агломераты не соответствующие требованиям стандарта. При увеличении соотношения R в АРФК выход товарной фракции сначала повышается, а затем резко снижается. Это можно объяснить тем, что с увеличением массового соотношения $\text{R}=\text{NH}_3:\text{P}_2\text{O}_5$ в АРФК его связывающая способность увеличивается. Это приводит к интенсификации процесса гранулообразования и образованию крупных гранул и агломератов, что в свою очередь, приводит к усложнению регулирования процесса гранулообразования и снижению выхода товарной фракции.

Исследования влияния массового соотношения $\text{R}=\text{NH}_3:\text{P}_2\text{O}_5$ в АРФК на химический состав продукта показали, что с увеличением массового соотношения R содержание $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв}}$ в продукте уменьшается незначительно, а содержание $\text{P}_2\text{O}_{5\text{водн}}$ уменьшается весьма значительно, что обусловлено образованием дикальцийфосфата не растворимого в воде, но хорошо усвояемого растениями:



Реакция конверсии сульфата кальция в сульфат аммония протекает вследствие меньшей растворимости дикальцийфосфата по сравнению с растворимостью сульфата кальция.

Результаты исследования показали, что соотношения $\text{R}=\text{NH}_3:\text{P}_2\text{O}_5$ в АРФК значительно влияют на физико-механические свойства продукта. С увеличением соотношения $\text{R}=\text{NH}_3:\text{P}_2\text{O}_5$ в АРФК гигроскопичность и слеживаемость продукта уменьшается, а прочность гранул увеличивается. Это объясняется образованием сульфата аммония по реакции (1). Согласно

литературным данным примеси сульфата аммония улучшают свойства удобрений, что связано с процессами структурообразования в солевых системах, в частности, с образованием твердых растворов фосфатов и сульфата аммония.

Прочность гранул продукта с увеличением массового соотношения $R=\text{NH}_3:\text{P}_2\text{O}_5$ в АРФК увеличивается. Это связано с тем, что с увеличением соотношения R в АРФК концентрация сульфата аммония образующего по реакции (1) возрастает, т.е. возрастает его концентрация в поверхностном слое. Это приводит к увеличению пластичности шихты и прочности образующихся между кристаллическими зернами фазовых контактов. Прочность гранул продукта в зависимости от соотношения $R=\text{NH}_3:\text{P}_2\text{O}_5$ в АРФК составляет 1,9-3,6 МПа.

Таким образом, в результате лабораторных исследований были определены оптимальные параметры процесса грануляции полупродукта: количество добавки АРФК - 30-32г. на 100г. сухого полупродукта; концентрация фосфатов аммония в АРФК – 26-28% (масс.); массовое соотношение $R=\text{NH}_3:\text{P}_2\text{O}_5$ в АРФК – 0,52-0,54.

В этих условиях был получен продукт, содержащий, масс. %: влаги 2,80; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ 16,30; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ 15,01; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{водн.}}$ 7,95; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{своб. отс}}$; N 3,65 и К 4,17. Полученный продукт обладает низкой гигроскопичностью и слеживаемостью, прочность гранул составляет 1,9 МПа.

Выводы

1. Разработана технология переработки фосфорсодержащих отходов в НРК-удобрения;
2. Изучен процесс разложения фосфорсодержащих отходов серной кислоты и определены оптимальные технологические параметры:
 - норма серной кислоты – 60-65% от стехиометрического количества;
 - концентрация серной кислоты – 40-45% H_2SO_4 ;
 - температура серной кислоты - 50-60⁰С.
3. Изучен процесс грануляции полупродукта аммонизированным раствором фосфорной кислоты и определены оптимальные технологические параметры:
 - количество добавки АРФК - 30-32г. на 100г. сухого полупродукта;
 - концентрация фосфатов аммония в АРФК – 26-28% (масс.);
 - массовое соотношения $R=\text{NH}_3:\text{P}_2\text{O}_5$ в АРФК – 0,52-0,54.
4. Состав продукта, полученного в результате лабораторных исследований, масс. %: влаги 2,80; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ 16,30; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ 15,01; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{водн.}}$ 7,95; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{своб. отс}}$; N 3,65 и К 4,17.
5. Результаты лабораторных исследований доказана возможность переработки фосфорсодержащих отходов на высокоэффективное НРК-удобрение с низкой себестоимостью.
6. Разработанная технология является решением как экологических, так и экономических проблем химической технологии.

Список литературы

1. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности. Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2000, 800с.
2. Джанмулдаева Ж.К., Сейтмагимова Г.М., Якубова Р.Р. Разработка технологии переработки фосфорсодержащих шламов // 3-я Украинская научно-техническая конференция «Современные проблемы технологии неорганических веществ», Днепрпетровск, 2006, С. 61-64.
3. Жантасов К.Т., Жакманова С.К., Жантасов М.К. Джуманова С. Разработка технологии получения комплексного удобрения. Институт общей и неорганической химий 75 лет. 2 том. Сборник материалов Республиканской НТК. 2008, С. 197-199.
4. Жантасов К.Т., Франгулиди Л.Х. Исследование по получению Р-К-N удобрений на основе коттрельного молока ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФЗ). Вестник НАН РК, №3, 2010, С. 61-65.
5. Кравцова М.В., Гущина Т.П. Технология переработки и утилизации отходов. Выполнение

курсовой работы: электронное учебно-методическое пособие. Тольятти: Изд-во ТГУ, 2023. Доступно на: https://dspace.tltsu.ru/bitstream/123456789/26491/1/Kravtsova%20Gushyina%201-38-21_EUMI_Z.pdf

6. Шабельская Н.П., Меденников О.А., Хлиян З.Д., Ульянова В.А., Гайдукова Ю.А., Таранушич В.А., Кузнецов Д.М. Технологические особенности восстановительной термообработки фосфогипса // Международный научно-исследовательский журнал, 2023. №2 (128), С. 1-6.

7. Бабаев М.Ш., Вохидов Б.Р., Истаблаев Ф.Ф., Яндашев А.А. Инновационная технология переработки техногенных отходов АО «НГМК» // Международная научно-практическая конференция «Интеграция науки, образования и производства – залог прогресса и процветания», том I. Навои, 2022, С.75-78.

References

1. Rodionov A.I., Klushin V.N., Sister V.G. Tekhnologicheskie processy ekologicheskoy bezopasnosti. Kaluga: Izdatel'stvo N. Bochkarevoj, 2000, 800с.

2. Dzhanmuldaeva ZH.K., Sejtmagzimova G.M., YAkubova R.R. Razrabotka tekhnologii pererabotki fosforsoderzhashchih shlamov // 3-ya Ukrainskaya nauchno-tekhnicheskaya konferenciya «Sovremennye problemy tekhnologii neorganicheskikh veshchestv», Dnepropetrovsk, 2006, S. 61-64.

3. ZHantasov K.T., ZHakmanova S.K., ZHantasov M.K. Dzhumanova S. Razrabotka tekhnologii polucheniya kompleksnogo udobreniya. Institut obshchej i neorganicheskoy himij 75 let. 2 tom. Sbornik materialov Respublikanskoj NTK. 2008, S. 197-199.

4. ZHantasov K.T., Frangulidi L.H. Issledovanie po polucheniyu P-K-N udobrenij na osnove kottrel'nogo moloka ZHF TOO «Kazfosfat» (NDFZ). Vestnik NAN RK, №3, 2010, S. 61-65.

5. Kravcova M.V., Gushchina T.P. Tekhnologiya pererabotki i utilizacii othodov. Vypolnenie kursovoj raboty: elektronnoe uchebno-metodicheskoe posobie. Tol'yatti: Izd-vo TGU, 2023. Dostupno na: https://dspace.tltsu.ru/bitstream/123456789/26491/1/Kravtsova%20Gushyina%201-38-21_EUMI_Z.pdf

6. SHabel'skaya N.P., Medennikov O.A., Hliyan Z.D., Ul'yanova V.A., Gajdukova YU.A., Taranushich V.A., Kuznecov D.M. Tekhnologicheskie osobennosti vosstanovitel'noj termooobrabotki fosfogipsa // Mezhdunarodnyj nauchno-issledovatel'skij zhurnal, 2023. №2 (128), S. 1-6.

7. Babaev M.SH., Vohidov B.R., Istablaev F.F., YAndashev A.A. Innovacionnaya tekhnologiya pererabotki tekhnogennyh othodov АО «НГМК» // Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferenciya «Integraciya nauki, obrazovaniya i proizvodstva – zalog progressa i procvetaniya», tom I. Navoi, 2022, S.75-78.

А. Тевяшова*

х.ғ.д., профессор, медициналық химия ғылыми мектебі, Бремен, Германия

*Корреспондент авторы: a.tevyashova@constructor.university

ФОСФОР ӨНЕРКӘСІБІНІҢ ҚАЛДЫҚТАРЫН ҚАЙТА ӨНДЕУДІҢ ИННОВАЦИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯСЫ

Түйін

Фосфор құрамындағы қалдықтарды жою химия өнеркәсібінің өзекті мәселесі болып табылады. Шлам арнайы үлкен жер көлемін алатын қорда жиналып сақталады. Тұнба тастаған кезде және шламды жинаушылардың қалдықтарын жою кезінде қалдықтардың топыраққа зиянды әсерлері тоқтатылады, экономикалық жерлерді пайдалану үшін үлкен алаңдар шығарылады, минералды тыңайтқыштарды өндіру үшін шикізат базасы кеңейтіледі. Осыған орай фосфорлы шламды күкірт қышқылымен бөлшектеуге, аралық өнімнің фосфор қышқылының аммоний ерітіндісімен одан әрі түйіршіктеуіне

байланысты зерттеулер жүргізілді. Күкірт қышқылының бастапқы күкірт қышқылының шоғырлануы мен температурасының кең ауқымында төмендетілген фосфорлы шөгінділердің ыдырауы зерттелді. Күкірт қышқылымен фосфорлы шламды ыдыраудың оңтайлы шарттары анықталды. Фосфор құрамындағы шламды күкірт қышқылымен аммонийлі фосфор қышқылының ерітіндісімен ылғалдандыру арқылы алынған аралық өнімнің түйіршіктеу процесі зерттелді. Грануляция процесінің оңтайлы параметрлері анықталды. Фосфор құрамындағы шөгінділерден алынған өнімнің физикалық және механикалық қасиеттері зерттеледі. Аммоний фосфор қышқылының ерітіндісін өнімнің физикомеханикалық қасиеттеріне қосудың оң әсері анықталды. Өнім құрамында азот, фосфор және калий бар, шын мәнінде гигроскопиялық емес болып табылады және түйіршіктемейді, түйіршіктер механикалық беріктігіне ие. Мәселен, дәлелденді және NPK-тыңайтқыштарына арналған фосфатты бар шламдарды өңдеу технологиясы әзірленді.

Кілттік сөздер: құрамында фосфор бар қалдықтар, күкірт қышқылы, фосфор қышқылы, ыдырау, түйіршіктеу, гигроскопиялық, бақылау, NPK тыңайтқыштары.

A. Tevyashova*

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Medicinal Chemistry School of Science, Bremen, Germany

*Автор для корреспонденции: a.tevyashova@constructor.university

INNOVATIVE TECHNOLOGY OF PHOSPHORUS INDUSTRY WASTE RECYCLING

Abstract

Phosphorus-containing waste utilization is a topical problem of chemical industry. The sludge is stored in sludge reservoirs located on huge ground areas. When sludge utilization and sludge reservoir liquidation the harmful waste influence on soil will be stopped and big areas will come free for economic land-utilization as well as raw material base for mineral fertilizer production will be expanded. Therefore, the research of phosphorus-containing sludge decomposition by sulphuric acid with following semi-product granulation by phosphoric acid ammoniating solution has been performed. Optimal parameters of the technological mode of phosphorus-containing sludge decomposition and semi-product granulation have been determined. The effect of reduced consumption coefficient of sulphuric acid in concentration and temperature wide range was studied. The process of semi-product granulation by its humidifying with phosphoric acid ammoniating solution was investigated. Physical-mechanical properties of the product obtained from phosphorus-containing sludge were investigated. Positive influence of phosphoric acid ammoniating solution additive on physical-mechanical properties of the product was revealed. It is shown that the product contains nutrients of nitrogen, phosphorus and potassium; it isn't practically hygroscopic, caked and granules have high mechanical strength. The possibility has been proved and the technology of phosphorus-containing sludge processing into NPK-fertilizers has been developed.

Keywords: phosphorus-containing waste, sulfuric acid, phosphoric acid, decomposition, granulation, hygroscopicity, caking, NPK fertilizers.