

РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФОСФОРА ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ФОСФОРА

И.И.Батькаев, А.А.Нугманов, Р.И.Батькаев, Н.А.Кенжебаев, В.А.Шевченко
ЮКГУ им. М.Ауезова, ТОО «Кайнар», г.Шымкент

Ограниченность и невозпроизводимость природных минеральных ресурсов, высокая интенсивность их эксплуатации обусловили настоятельную необходимость экономного, бережного отношения к ним во всех отраслях промышленности. При современном уровне и масштабах материального потребления значение фактора полноты использования и вовлечения в общественное производство вторичных материальных ресурсов имеет первостепенное значение. Роль этого фактора особенно велика при оценке экономической эффективности в производстве в различных его отраслях. Так, при производстве фосфора в рудах, кроме основного компонента, содержатся несколько ценных элементов, каждый из которых может представлять промышленный интерес. Основная масса сырья, содержащего значительные количества других ценных компонентов, после извлечения из него фосфора направляется в отвал. При этом, помимо потерь полезных компонентов с отходами, большой ущерб наносится экономике и окружающей среде не только из-за недоизвлечения полезных элементов, но и за счет организации и эксплуатации шламонакопителей, а также значительных потерь отторгаемых земель. Создание природо- и ресурсосберегающих технологий, и в частности, технологии переработки техногенных отходов фосфорсодержащей подотрасли - задача, имеющая важное научное и народнохозяйственное значение, которая позволит решить проблему охраны окружающей среды и сохранения природных ресурсов.

Одной из природоохранных социально востребованных технологий является разработка технологии утилизации фосфорсодержащих шламов фосфорного производства. Для радикальной компенсации последствий физико-химических процессов воздействия техногенных отходов на окружающую среду необходима эффективная технология их переработки. В техногенных отходах фосфорного производства, и в частности, фосфорсодержащих шламах, сконцентрировано большое количество ценных компонентов (желтый фосфор, фосфорный ангидрид и другие элементы), что позволяет рассматривать их как весьма перспективное техногенное сырье для получения различных целевых и попутных товарных продуктов.

Для решения данных проблем учеными Южно-Казахстанского государственного университета им.М.Ауезова и инженерно-техническим персоналом ТОО «Кайнар» разработаны ряд проектов и технических решений по переработке техногенных отходов производства фосфора [1,2]. В настоящей работе рассмотрены вопросы извлечения фосфора из бедных шламов производства фосфора.

ТОО «КазНИИХимпроект» и ТОО «Кайнар» провели обследование по определению химического состава и качества шламонакопителей. Шламонакопители разбиты на шесть карт с различным объемом и различным содержанием химических элементов. Химический анализ продуктов, находящихся в шламонакопителях, показал, что содержание фосфора находится от 0,02 до 8,2%; P_2O_5 10,46 – 21,1%; К 3,85 – 7,12%; Са 5,98 – 12,13; SiO_2 41,5 – 63,3%.

В настоящее время ТОО «Кайнар» занимается переработкой бедных шламов, предприятие имеет производственную базу и развитую инфраструктуру, позволяющую организовать в комплексе производство по утилизации техногенных отходов производства фосфора. Из приведенного химического анализа следует, что перерабатывать бедные шламы можно для получения элементарного фосфора. Предлагаемые технологии позволяют вовлечь в производство различное содержание фосфора, находящегося в шламонакопителях, то есть организовать безотходное производство. Проведенные исследования по извлечению фосфора из отходов промышленного производства показали, что в настоящее время нет работ, подтверждающих вовлечение в производство техногенных отходов производства фосфора. В производство вовлекались шламы с содержанием фосфора не менее 40-60% [3,4].

Первоначально предприятие планирует использовать первые пять карт шламонакопителей, где содержание фосфора находится в пределах 0,02 – 2,0% с минимальной влажностью. На наш взгляд, наиболее перспективным направлением извлечения фосфора из шламов является способ возгонки фосфора. Способ осуществляется следующим образом. Техногенные отходы фосфорного производства, и в частности, «бедный» шлам первоначально подается в печь для возгонки фосфора. Печь представляет собой цилиндрическую емкость, которая снабжена мешалкой и рубашкой, футерована снаружи кирпичом для снижения потерь тепла. Мешалка предназначена для перемешивания шлама и создания однородной смеси внутри печи. Подовая часть печи обогревается электричеством или топочными газами, образующимися при сжигании твердого или жидкого топлива. Шлам в печь подается порционно. После поступления фосфорсодержащего шлама в печь осуществляется нагрев печи для проведения процесса возгонки фосфора. Температура в печи поднимается от 150 до 180⁰С. Дополнительно в печь в слой шлама подается пар, который создает барботаж внутри печи, тем самым интенсифицирует процесс разделения фосфора от минеральной части шлама. Пар подается с температурой 100-120⁰С. Температура, создаваемая на подине, позволяет перевести фосфор в жидкое состояние. Пар, подаваемый в слой шлама, захватывает частицы фосфора и выносит их из печи, тем самым фосфор поступает в систему конденсации. В системе конденсации пары фосфора охлаждаются и конденсируются. Фосфор в системе конденсации отвечает по качеству лучшим мировым аналогам. После завершения процесса отгонки желтого фосфора из бедных шламов, отработанную массу можно использовать для получения минеральных удобрений. Экспериментальные данные отражены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты технологических экспериментов по извлечению фосфора из техногенных отходов путем возгонки

Содержание фосфора в шламе, %	Температура в печи, ⁰ С	Возможность возгонки		Степень очистки фосфора в системе конденсации, %
		с паром	без пара	
0,02	180	+	-	99,9
0,02	180	-	+	82,6
0,02	150	+	-	61,8
0,02	150		+	54,7
1,0	150	+	-	63,5
1,0	150	-	+	53,9
1,0	180	+	-	99,9
1,0	180	-	+	82,4
2,0	150	-	+	54,3
2,0	150	+	-	64,2
2,0	180	-	+	81,9
2,0	180	+	-	99,9

При разработке шестого шламонакопителя, который находится под слоем воды, технологическая схема переработки фосфорсодержащего шлама совершенно отличается от переработки сухих шламонакопителей.

Шлам, находящийся в шестом шламонакопителе, в основном переводится в состояние жидкой фазы. Шлам, находящийся в шламонакопителе, перерабатывается механизированным

способом при помощи погружного насоса, снабженного фрезерным механизмом для среза твердой массы фосфора и шлама, который установлен на специальной платформе и направляется по гибкому трубопроводу для дальнейшей переработки. Фосфорсодержащий шлам, находящийся в шестом шламонакопителе, очищается от посторонних предметов для того, чтобы не засорять установку для разделения фосфора от минеральной части. Установка для разделения фосфора представляет собой ёмкость, снабженную рубашкой и перемешивающим устройством. Устройство для разделения фосфора является новым техническим решением технологического процесса. Отделенный от минеральной части шлама посредством шнека фосфор подается на каскад. В каскадах происходит дальнейшая его очистка с целью получения фосфора без примесей. Каскад представляет собой последовательно установленные ванны, в которые непрерывно подается вода для промывки шлама. Каскады снабжены перемешивающими устройствами, представляющими собой шнеки с реверсивным ходом. Фосфор промывается посредством подачи и перелива воды из одной ванны в другую и очищается от пустой породы. В установку для разделения фосфора подается горячая вода с температурой 60-80⁰С и острый пар в рубашку с давлением 2-5 атм для разделения фосфора от минеральной части. Обработка шлама в установке для разделения фосфора и каскадах происходит непрерывно. При выемке фосфорсодержащего шлама и подаче его в промывочные устройства и каскады они загрязняются пустой породой. При этом промывочное устройство и каскады останавливают на чистку. Фосфор коагулируется, а пустая порода направляется на моечную машину. Моечная машина представляет собой цилиндрическую ёмкость, снабженную перемешивающим устройством и сеткой для отделения пустой породы от фосфора. В моечную машину подается пустая порода с фосфором, где происходит его отмывка за счет острого пара, подаваемого в него, и горячей воды для промывки. Обработанный острым паром и водой фосфор отделяется от пустой породы и через отверстия в сите стекает в ёмкость, а из неё поступает самотёком в приемную ёмкость для сбора фосфора. Промытый фосфор направляется на дальнейшую переработку, а пустая порода вывозится в отвал. Фосфор, отделенный в каскадах, подается в ёмкости, где дополнительно отстаивается и, при необходимости, подается на центрифугу для окончательной очистки. В центрифугу подается горячая вода и пар. Фосфор после центрифуги подается в обогреваемый сборник, где происходит отстаивание желтого фосфора от примесей. При необходимости (если фосфор имеет некоторые примеси), он снова подается для доработки на центрифугу. По мере готовности желтого фосфора по качественным показателям, он из обогреваемой ёмкости, посредством перекачивания горячей водой, подается в обогреваемую цистерну для транспортировки потребителю. Отработанный шлам, после каскадов с минимальным содержанием фосфора направляется в монжус для дальнейшей переработки. Монжус снабжен обогреваемой паром рубашкой, в которую по необходимости подается пар для разогрева шлама, с целью отделения минеральной части шлама от фосфора. После частичного отделения фосфора от шлама он, по мере накопления, подается самотёком в линию транспортировки шлама на склад фосфора для дальнейшей его переработки. В монжус, центрифугу и цистерну с фосфором постоянно подается пар из котельной. Технологическая нитка 6-го шламонакопителя снабжена электропечью для переработки бедного фосфорсодержащего шлама, который образуется после центрифугирования. Фосфор, возогнанный из электропечи, направляется в обогреваемый сборник, а отработанное сырьё можно использовать как готовое фосфатное удобрение. Такая сложная технологическая цепочка предусмотрена с целью получения дополнительного количества фосфора из фосфорсодержащего шлама.

Авторами предлагается очистка фосфора от минеральной части шлама в грануляционном желобе. Способ осуществляется следующим образом. Техногенные отходы фосфорного производства, и в частности, «бедный» шлам первоначально разогревается в теплообменниках. Разогрев ведется традиционным способом, то есть в теплообменники вмонтированы паровые шпильки, через которые подается пар для разогрева фосфора, дополнительно теплообменник разогревается рубашкой, в которую также подается пар. Температура в теплообменнике не превышает 80-90⁰С, повышение температуры может привести к выбросу фосфора и его возгоранию, что недопустимо по нормам техники безопасности. Разогретый шлам при помощи насосов

подается на грануляционный желоб. Перед подачей на грануляционный желоб в струю разогретого фосфорного шлама подается струя пара с давлением 3,5-4,0 атм. После обработки паром шлам сразу поступает в желоб, в который подается вода с температурой 10-15⁰С в соотношении шлам : вода = 1 : 10. Шлам за счет обработки паром с высоким давлением разрушается на фосфор и минеральную часть, а при последующем резком охлаждении фосфор переходит в твердое состояние и выпадает в осадок в чистом виде. Степень извлечения фосфора из «бедных» шламов достигает 99,7-99,8%. Результаты исследований по обработке «бедных» фосфорсодержащих шламов с целью извлечения фосфора представлены в таблице 2. Предлагаемый способ исключает применение громоздкого оборудования и позволяет сократить количество воды и теплоносителя. По разработанному способу количество примесей в готовом продукте резко снижается, а получаемый фосфор отвечает по качеству лучшим мировым стандартам.

Таблица 2 - Результаты технологических экспериментов по извлечению фосфора из техногенных отходов

Содержание фосфора в техногенных отходах, %	Температура обработки техногенных отходов, ⁰ С	Давление пара, Р, атм	Температура охлаждающей воды, ⁰ С	Объём подаваемой воды на охлаждение, м ³	Степень извлечения фосфора, %
0,2	120	3,5	10,0	8,0	99,7
0,5	120	3,5	10,0	8,0	99,7
0,2	120	4,0	15,0	9,0	99,7
1,5	120	4,0	15,0	10,0	99,8
2,0	130	4,0	15,0	10,0	99,6
0,2	120	3,5	10,0	8,0	99,7
2,0	120	3,5	10,0	8,0	99,7
0,2	120	4,0	15,0	9,0	99,8
1,0	120	4,0	15,0	10,0	99,8
2,0	130	4,0	15,0	10,0	99,8

Как было указано выше, содержание фосфора в 6-м шлакомонакопителе достигает 7-8%. Предприятие предполагает получить дополнительную прибыль от реализации приведенных проектов. На представленные технологические решения поданы заявки на получение патентов РК.

Организация разработки шламонакопителей и предлагаемые технические решения по переработке техногенного сырья позволят решить ряд вопросов:

- в процессе переработки «бедного» фосфорсодержащего шлама получить элементарный фосфор;
- решить экологические вопросы в регионе;
- получить дополнительную прибыль на предприятии;
- решить социальные проблемы региона за счет создания рабочих мест на предприятии.

Литература

- 1 Нугманов А.А., Батьяев Р.И., Шевченко В.А., Н.А.Кенжебаев. Технология переработки бедных шламов на предприятиях по производству желтого фосфора // Поиск.-2006.-№3.-С.9-13.
- 2 Нугманов А.А., Батьяев Р.И., Кенжебаев Н.А. Предлагаемые разработки по комплексной технологии утилизации техногенных отходов, образованных при производстве фосфора //Поиск.-2006.-№3.-С.13-16.
- 3 Ершов В.А., Белов В.Н. Технология фосфора.-Л., 1979.- 336с.
- 4 Патрушев Д.А., Полубоярцев А.Г. Производство фосфорной кислоты //Химическая промышленность.- 1964.-№7.-С.52-57.

Қорытынды

МУҰЛ және ТШ талаптарына сай элементарлы фосфорды бөліп алу максатында фосфор өндірісінің техногенды қалдықтарын – фосфор құрамдас шламдарды өндеу мүмкіндігі қарастырылған.

Summary

The possibility of processing of phosphoric production technogeneous waste, i.e. phosphorus-containing sludge in order to elementary phosphorus extraction matched to ss requirements is considered.