

УДК 504:661.631.4

Е. Ш. МУРЗАГАЛИЕВ, В. К. БИШИМБАЕВ, С. В. ВИКТОРОВ

## СОРБЦИОННАЯ ГИПОТЕЗА МЕХАНИЗМА ШЛАМООБРАЗОВАНИЯ И ПРОЦЕССА ШЛАМОПОДАВЛЕНИЯ В ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ МАЛОМЫШЬЯКОВИСТОГО ФОСФОРА

С точки зрения высокотемпературной адсорбции и капиллярной конденсации, сорбирующими компонентами печного газа, предложена гипотеза о механизме процесса шламообразования в производстве фосфора и десорбционная технология процесса шламоподавления, которая решает экологическую проблему по снижению техногенной нагрузки на природный ландшафт от складирования фосфорсодержащих шламов в отстойниках фосфорных стоков и от вредных промышленных выбросов сжигаемого отходящего печного газа в атмосферу.

Производство фосфора является весьма материалоёмким и энергоёмким, в силу этого для него особо актуальны задачи совершенствования технологии с целью максимальной экономии сырья, агломерата, электроэнергии и оздоровления экологической и санитарно-гигиенической обстановки в районе, действующих предприятий.

Несмотря на значительный объем исследований фосфорсодержащих шламов начиная с 60-х годов по настоящее время отечественными и зарубежными учеными, достаточно определенного объяснения и технологического решения, соответственно, как механизму шламообразования, так и процессу шламоподавления, дано не было [1-4].

Наиболее близкое решение вопроса подавления шламообразования к нашему представлению данного процесса было приведено авторами еще в 1982 году в работе [5], однако дальнейшего развития оно не получило.

В тоже время проведенные ранее исследования по изучению влияния различных факторов на образование фосфорных шламов и проведенные нами промышленные испытания служат хорошей основой для объяснения процессов шламообразования и шламоподавления.

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 фосфорсодержащий продукт собирается в фосфорсорбниках, затем подается в отстойники-хранилища, где расслаивается на фосфор и так называемый фосфорсодержащий шлам, представляющий собой высокоустойчивую структурированную

эмульгосуспensionю, состоящую из фосфора, минеральной части и воды.

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 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{F}$  и др.) в виде твердых частиц.

В гидродинамическом отношении эта трудноразделимая многокомпонентная система ведет себя как эмульгосуспensionя. И, в зависимости, от исходного состава агломерата, нарушений технологического процесса, подачи влажного сырья, при работе на пониженной мощности (при работе на одном электрофилтре) могут образовываться следующие эмульгосуспensionии с твердыми частицами из минеральной части по крупности дисперсоидов  $d_f$ :  $d_f = (1-9) \cdot 10^{-5}$  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.

При содержании в эмульгосуспensionии 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°C показали, что

«богатые» фосфорсодержащие шламы ведут себя как ньютоновские жидкости с динамическим коэффициентом вязкости  $\mu=0,01367$  пуаз и плотностью  $\rho=1,623$  г/см<sup>3</sup>, и хорошо описываются аналитической формулой Бэтчелора-Ванда при выполнении неравенств Фортье [6].

В целях снижения выхода шлама электротермические печи РКЗ-48ф (ОАО «Химпром-2030») с установленной мощностью 48 МВА и РКЗ-80ф (Новоджамбульский фосфорный завод) с установленной мощностью 80 МВА снабжены электрофильтрами, которые при работе в нормальном режиме могут поглотить до 99% поступающей пыли. Частые сбои в работе электрофильтра заметно снижают качество извлекаемого фосфора и отрицательно влияют на экологичность всего технологического процесса.

При изучении шлама выделяют обычно три его составляющие: фосфор Р<sub>4</sub>, минеральную часть и воду [7]. Состав минеральной части (табл. 1) меняется в широких пределах: колебания SiO<sub>2</sub> от 15 до 57 %, С от 6 до 45 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 3 до 10 %, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> от 12 до 55 %, щелочей от 1,5 до 9 %, СаО от 0 до 17%; микроэлементный состав меняется еще сильнее.

По нашим представлениям, шламообразование – это процесс высокотемпературной адсорбции и капиллярной конденсации [11] паров фосфора пылевидными частицами в газовом тракте, который начинается на стадии возгонки фосфора – под сводом печи и продолжается в электрофильтре.

В дальнейшем неупомянутая пыль в электрофильтре, при прохождении верхней части горячего газохода, продолжает взаимодействие с конденсирующимся фосфором и распыливаемой водой, и образует фосфорный шлам на стадии, предшествующей конденсации.

Рассмотрим данный аспект подробно. Основной компонент минеральной части шлама по данным [3] – кремний. В печных газах к частицам минеральной части для руд месторождений Каратау-Жанатас относятся в основном оксид кремния SiO<sub>2</sub>, углеродсодержащие возгоны С, окись алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также цеолиты (алюмосиликаты SiO<sub>4</sub> и AlO<sub>4</sub>) [12], рассеянные в газовом потоке отходящего печного газа в виде тончайшей пыли.

В сорбционной технике SiO<sub>2</sub>, С, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>4</sub> и AlO<sub>4</sub> являются наиболее распространенными адсорбентами с поверхностью 1 г SiO<sub>2</sub> (гель двуокиси кремния или силикагель) 500 м<sup>2</sup> и более, 1 г угля С от 200 до 1000 м<sup>2</sup> и 1 г Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (гель окиси алюминия или алюмогель) и цеолитов до 1500 м<sup>2</sup>. Адсорбенты применяются в виде зерен размером 2-8 мм или в пылевидном состоянии (размер частицы 50-200 мкм).

Из смеси печного газа, приведенного в соприкосновение с пылевидными силикагелем, алюмогелем, углеродом и цеолитами, в первую очередь, учитывая селективные свойства адсорбентов, и в значительно большем количестве, поглощается газ или пар того вещества, которое

Таблица 1. Массовый состав минеральной части шлама

Компонент	«Монсанто», США [8]	«Пистерци», Германия [9]	ПО «Куйбышев-фосфор», Россия [10]	ДПО «Химпром»*, РК (1971 г.)	ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФЗ)***, РК (1.01.2005 г.)
SiO <sub>2</sub>	16,1	15,9-30,8	57,43	35,8	22,54
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7,3	22,3-29,8	18,51	24,8	31,2
K <sub>2</sub> O	Не определяли	2,4-3,2	2,72	Не определяли	Не определяли
Na <sub>2</sub> O	-/-	2,4-3,2	2,72	-/-	-/-
CaO	6,5	0-1,4	1,34	11,5	10,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7	3,3-9,0	1,52	2,5	1,5
С	44,9****	12,4-33,0	–	–	–
П.п.п.	–	–	7,82	14,0	–
MgO	Не определяли	Не определяли	3,92	1,9	2,83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-/-	-/-	10,14	3,4	2,9
F	3,0	-/-	2,05	3,7	2,07
S	Не определяли	-/-	Не определяли	Не определяли	0,26
Прочие	17,1	-/-	-/-	-/-	Не определяли

\* Обследования проводились лабораторией сточных вод.

\*\* Обследования проводились центральной заводской лабораторией.

\*\*\*\* Углеродсодержащие.

Таблица 2. Химический состав [в % (об.)] печного газа (на выходе из фосфорной печи)

Компонент	НДФЗ (РК)	Вест-вако (США)	Температура кипения, °С (К)	Компонент	НДФЗ (РК)	Вест-вако (США)	Температура кипения, °С (К)
СО	70-80	85,35	-192 (81)	O <sub>2</sub>	0,5	–	-182,97 (90,03)
P <sub>4</sub>	6-10	8,42	275 (548)	PH <sub>3</sub>	0,2	–	-87,8 (185,2)
N <sub>2</sub>	10	–	-195,8 (77,2)	SiF <sub>4</sub>	0,05	0,51	-65 (208)
H <sub>2</sub>	4-6	3,0	-252,8 (20,2)	CH <sub>4</sub>	–	1,24	-161,58 (111,42)
CO <sub>2</sub>	0,5-1,0	0,48	-78,5 (194,5)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	–	1,0	-103,8 (69,2)
H <sub>2</sub> S	0,5	–	-60,8 (212,2)	S в руде	0,2-0,8 (масс.)	–	444,6 (717,6)
As	1,5-3,4 (масс.)	–	612 (885)	CN [5, 12]	He	–	-20,7 (245,3)
H <sub>2</sub> O, подача в горячий газоход			100 (373)	определяли			

имеет более высокую температуру кипения [11], и которая приведена в табл. 2 [13] с дополненной нами графой – «температура кипения».

Как следует из табл. 2, адсорбенты в первую очередь будут адсорбировать на своей поверхности и в капиллярах, в следующей последовательности: пары мышьяка, серы и фосфора, у которых самая высокая температура кипения по сравнению с другими компонентами печного газа. Поэтому, адсорбенты адсорбируют на своей поверхности и в капиллярных порах последовательно по температурам кипения пары мышьяка, серы и фосфора (As: + 612°C, 885 К; S: + 444°C, 717 К; P<sub>4</sub>: + 275°C, 548 К).

На тот факт, что мышьяка и серы на порядок больше в фосфорных шламах, чем в товарном фосфоре, обращали внимание сотрудники центральной заводской лаборатории (ЦЗЛ) ДПО «Химпром» еще в 80-е годы (Гребенникова Л. С., Кожевникова В. П., Фокина Н. Ф. и др.) [12].

Нам представляется целесообразным удаление вредных примесей мышьяка и серы из печного газа вместе пылеватыми частицами до стадии конденсации фосфора.

Как известно, температура выходящего из электрофилтра печного газа 570-520 К, температура точки росы фосфора 450-400 К, температура конденсации фосфора 333 К [13].

К узлу горячей конденсации печной газ даже при степени очистки газа электрофилтрами 99% подходит с содержанием пылевидных частиц в количестве от 1,5 до 2,5 г/нм<sup>3</sup> (при сбоях в работе электрофилтра до 10 г/нм<sup>3</sup>, а при отключенном электрофилтре более 50 г/нм<sup>3</sup> [13, 15]), которые уже адсорбировали на своей развитой поверхности и в капиллярных порах пары компонентов

печного газа, а именно, мышьяка, серы и фосфора (возможна капиллярная конденсация паров фосфора пылеватыми частицами в зоне стенок электрофилтра при понижении температуры ниже 550 К [13, 14]).

По нашим представлениям, именно – высокотемпературная адсорбция и капиллярная конденсация паров As, S и P<sub>4</sub> в дальнейшем и приводит к образованию трудноразделимого фосфорного шлама на стадии конденсации, так как при конденсации фосфора пылевидные частицы с адсорбированным на своей поверхности слоем и с заполненными внутри капиллярными порами, сконденсировавшимися парами мышьяка, серы и фосфора при температуре равной точке росы фосфора притягиваются к поверхностям капель распыленного жидкого фосфора под действием молекулярных сил, сливаются с ними, блокируют пары мышьяка, серы и фосфора внутри капилляров частиц, адсорбируя на поверхности пылеватых сорбентов капли фосфора, которые при орошении печного газа в горячем газоходе в его верхней части, распыливаемой форсунками конденсационной водой [13], дополнительно гидратируются, образуя трудноразделимые шламовые коагуляции со структурно-молекулярным барьером, препятствующим коалесценции чистого фосфора.

Для подавления шламообразования на наш взгляд необходимо осуществить улавливание пылеватых частиц вместе с вредными примесями до точки росы фосфора 450-400 К в специальном пароводяном пылеуловителе с автономным шламосборником, которые следует установить между электрофилтром и верхним угловым вентиляем.

В дальнейшем уже для шламоподавления мы считаем необходимым осуществить десорбцию из капиллярных пор, неуловленных в пароводяном пылеуловителе, адсорбирующих пылевидных частиц адсорбтива – паров мышьяка, серы и фосфора также до прохождения печным газом в газоходе точки росы фосфора.

Десорбция возможна путем обработки твердых пылевидных частиц водяным паром.

Широко практикуется регенерация силикагеля  $\text{SiO}_2$  при температуре  $300^\circ\text{C}$  ( $573\text{ K}$ ), так как он не меняет своей структуры и адсорбционных качеств под воздействием высокой температуры. Это его качество можно использовать для подавления шламообразования в газовом тракте печей производства фосфора, так как он присутствует в составе минеральной части вместе с другими адсорбентами шлама в количестве от 25 до 70%.

При этом водяной пар расходуется на выдувание десорбируемого вещества из адсорбентов и на адсорбцию молекул паров воды в капиллярных порах адсорбентов под влиянием молекулярных сил притяжения, по [11] можно считать, что 80% водяного пара, расходуемого на десорбцию, остается в адсорбентах и при орошении распыливаемой водой после процесса десорбции адсорбенты, покрываясь гидратной оболочкой сохраняют конденсат, и приобретают в дальнейшем гидрофобные свойства по отношению к каплям фосфора, конденсирующимся в результате теплообмена между газом и водяным паром в объеме при понижении температуры газа до точки росы фосфора в печном газе  $450\text{--}400\text{ K}$ , то есть часть фосфора в газовом тракте газохода при этой температуре может находиться в распыленном жидком состоянии [13] в виде капель. То обстоятельство, что поверхность минеральных частиц в отходящем печном газе адсорбировала влагу и стала гидрофобной раньше, чем образовались капли фосфора и вступили в адсорбционное и адгезионное взаимодействие с минеральными частицами пыли в газовой фазе [15, 16] обеспечивает их отталкивание при их соударении вследствие гидрофобии [17], и наоборот, при соударении капель фосфора друг с другом они попадают в сферу влияния их молекул (сил молекулярного притяжения – Ван-дер-Ваальсовы силы) и коалесцируют в сплошную фосфорную фазу, способствуя массовой конденсации фосфора уже в

горячем газоходе, без образования структурированных шламовых коагуляций адсорбционного и адгезионного происхождения, исключая тем самым процесс образования трудноразделимых шламов. Образующиеся в небольшом количестве шламы из гидратированных минеральных частиц пыли гидрофобны по отношению к фосфору, не обладают устойчивой структурой и легко расслаиваются в дальнейшем при их отстаивании.

Для технического воплощения данного предложения по десорбции адсорбтива из пылевидных частиц печного газа предлагается обработка печного газа выходящего из электрофилтра и пароводяного пылеуловителя водяным паром [18, 19] за верхним угловым вентилем, где по существующей технологии получения фосфора поддерживается температура в пределах  $570\text{--}520\text{ K}$ .

Водяной пар подают через одну или две вращающиеся полые крыльчатки с соплами Лаваля, расположенные в газоходе по вертикали на расстоянии 2 м друг от друга по центру, и на расстоянии 2 м до водяных форсунок в верхней части газохода.

Процесс шламоподавления при конденсации фосфора по модернизированной схеме производства маломышьяковистого фосфора реализуется следующим образом (см. рис.).

Очищенный от пыли на 99 % и выходящий из электрофилтра 4 печной газ с температурой  $570\text{--}520\text{ K}$  поступает в пароводяной пылеуловитель 5 перед верхним угловым вентилем 7. В пароводяном пылеуловителе 5 улавливают унесенные пылеватые частицы печного газа из электрофилтра 4 и отводят их в отдельный автономный шламосборник 6. Очищенный печной газ за верхним угловым вентилем 7 для десорбции неуловленных частиц пыли в электрофилтре 4 и пароводяном пылеуловителе 5 закручивают паровыми реактивными вращающимися соплами 8 с температурой пара ниже точки росы фосфора в печном газе в пределах  $430\text{--}380\text{ K}$  согласно [18] и при снижении температуры печного газа в газоходе 10 до  $500\text{--}470\text{ K}$  распыливают водяными форсунками 9 циркулирующую воду из фосфоросборника 12 «горячего» конденсатора 11 под давлением  $0,3\text{--}0,4\text{ МПа}$  с температурой  $330\text{--}320\text{ K}$ , далее печной газ охлаждают в «холодном» конденсаторе 14, отдельной циркулирующей водой, охлаждаемой в последовательно установленных двух кожухотрубчатых теплообменниках 18 обо-

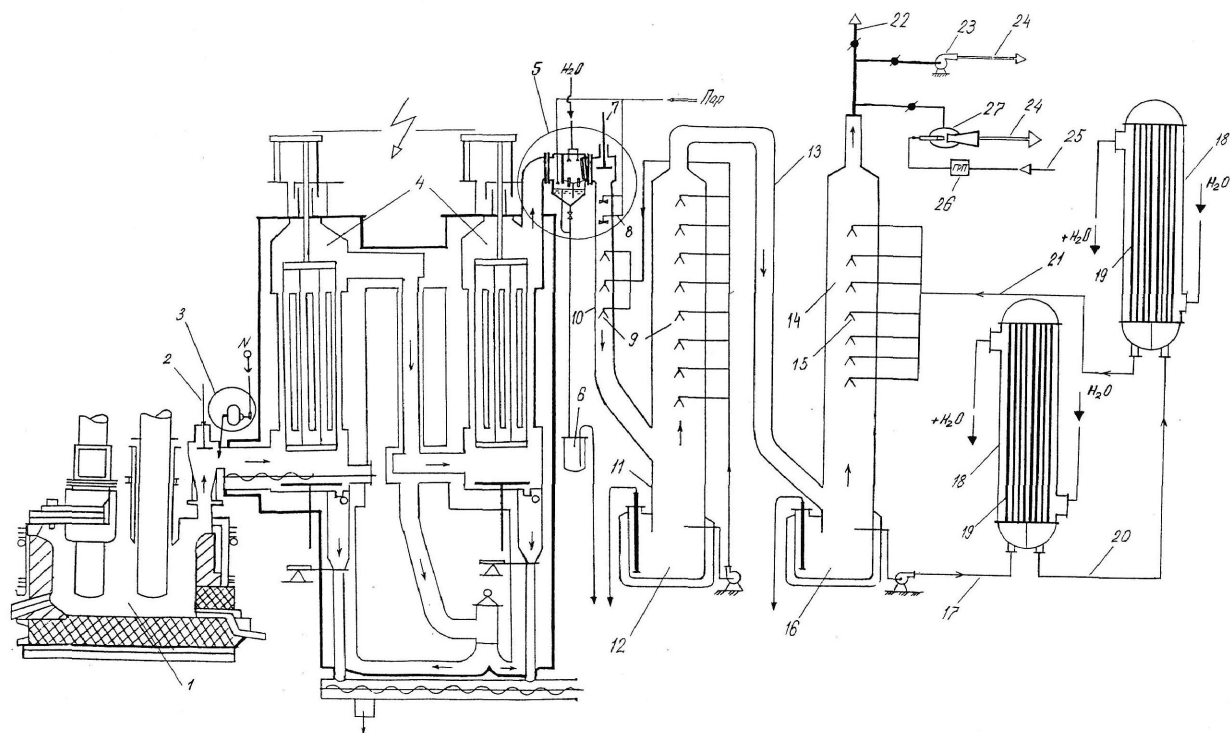


Схема экологичной инновационной технологии для производства маломышьяковистого фосфора:

- 1 – электропечь; 2 – нижний угловой вентиль; 3 – пневмоимпульсное устройство; 4 – электрофильтры;  
 5 – пароводяной пылеуловитель; 6 – шламоборник; 7 – верхний угловой вентиль; 8 – паровые сопла Лавалья;  
 9 – водяные форсунки; 10 – горячий газоход; 11 – горячий конденсатор; 12 – фосфороборник; 13 – холодный газоход;  
 14 – холодный конденсатор; 15 – водяные форсунки; 16 – фосфороборник; 17 – трубопровод;  
 18 – кожухотрубчатый теплообменник; 19 – теплообменные трубки; 20 – трубопровод;  
 21 – трубопровод охлажденной конденсационной воды; 22 – свеча; 23 – газодувка; 24 – газопровод;  
 25 – газопровод природного газа; 26 – газорегуляторный пункт; 27 – струйный насос

ротной охлажденной водой с градиентом, а отходящий печной газ направляют на «свечу» 22 и подают газодувкой 23 или струйным насосом 27 на смешение с природным газом для получения топлива на технологические нужды производства и агломерацию фоссырья.

Для достижения эффективного проникновения пара в капиллярные поры минеральных частиц – адсорбентов и выдувания адсорбтива из последних с последующей адсорбцией паров воды и закрутки отходящего печного газа водяным паром, сопла 8 выполнены в виде сопел Лавалья, в которых возможно получение сверхзвуковой скорости истечения.

То обстоятельство, что поверхность минеральных частиц адсорбировала влагу и стала гидрофобной раньше наступления точки росы фосфора, при которой образуется распыленный фосфор [13] в виде капель фосфора и вступает в адсорбционное и адгезионное взаимодействие с

минеральными частицами пыли в газовой фазе, обеспечивает их отталкивание при их соприкосновении друг с другом, вследствие гидрофобии, предотвращая и подавляя тем самым процесс шламообразования.

При соприкосновении капель фосфора друг с другом они попадают в сферу влияния их молекул (сил молекулярного притяжения – Ван-дер-Ваальсовых сил) и коалесцируют в сплошную фосфорную фазу без образования шламовых коагуляций, повышая выход элементарного фосфора.

Охлажденный печной газ, имеющий температуру не выше 333 К, направляют по газоходу в холодный конденсатор 14, орошаемый охлажденной циркуляционной водой форсунками 15, где отходящий печной газ доохлаждается и конденсируется остальное количество фосфора.

Расход водяного пара на десорбцию адсорбтива определяется следующим уравнением:

$$D = \frac{(G_{ad}c_{ad} + G_a c_a)(t_k - t_n) + G_a q + D_k q_c + Q_n}{\lambda - t_k} + D_e G_a,$$

где  $G_a$  - количество десорбируемого вещества, кгс;  $G_{ad}$  - вес адсорбента, кгс;  $c_a$  - теплоемкость адсорбируемого вещества, ккал/кгс°С;  $c_{ad}$  - теплоемкость адсорбента, ккал/кгс°С;  $D_k$  - количество водяного пара, остающегося в адсорбенте, в кгс/кгс десорбируемого вещества;  $D_e$  - расход водяного пара на выдувание 1 кгс десорбируемого вещества в кгс;  $q$  - теплота адсорбции, ккал/кгс;  $q_c$  - теплота смачивания, ккал/кгс;  $t_n$  - температура в начале десорбции, °С;  $t_k$  - температура в конце десорбции, °С;  $\lambda$  - теплосодержание водяного пара, поступающего на десорбцию, ккал/кгс;  $Q_n$  - потери тепла в окружающую среду, ккал.

Результаты промышленных испытаний с обработкой печного газа водяным паром в печном цехе № 5 НДФЗ в 2003 году, приведены в табл.

3–5. Анализ табл. 3 показывает, что использование водяного пара для подавления шламообразования позволяет снизить его до 10%, уменьшить содержание фосфора в шламе до 5-10%, повысить извлечение и конденсацию фосфора из печного газа в горячем газоходе и горячем конденсаторе до 99 %.

При этом шламы, образующиеся после обработки отходящего печного газа водяным паром, уже не обладают устойчивой структурой и легко расслаиваются при отстаивании (табл. 4).

Кроме этого, после обработки паром изменилась структура факела отходящего печного газа на свече. Анализ отходящего газа показал уменьшение  $P_4$  в среднем с 1500-2000 до 300-500 мг/м<sup>3</sup>, и увеличение  $P_2O_5$  в среднем с 40-70 до 100-300 мг/м<sup>3</sup> (табл. 4, 5), т. е. в целом выбросы вредных веществ в атмосферу значительно сократились [20–22].

Таблица 3. Выход товарного фосфора, изменение количества образующегося шлама и его состава при изменении температуры пара и его расхода

№ примеров	Параметры процесса				Выход, т/сут		Количество образующихся шламов, %	Состав шлама, %		Количество фосфора в шламе, т/сут	Общее количество, выработанного фосфора из газа, т/сут	Выход товарного фосфора из газа, %	Содержание фосфора в шламе от общей выработки фосфора из печного газа, %	Примечание
	Температура отходящего печного газа, К	Суточная мощность печи, МВА	Температура водяного пара, К	Расход пара, кг/с	фосфора	шлама		фосфор	твердая фаза					
1	570-520	1150	—	—	63,0	21,0	27,5	63,2	10,9	13,27	76,27	82,6	17,4	Без пара Недостаток пара Недостаток пара
2	570-520	1110	—	—	63,0	14,0	19,18	71,7	8,1	10,0	73,0	86,3	13,7	
3	570-520	1150	373	0,1	63,0	21,0	28,1	55,9	10,3	11,74	74,74	85,14	14,86	
4	570-520	1100	373	0,3	63,0	14,0	20,1	47,4	12,7	6,64	69,64	90,47	9,53	
5	570-520	960	373	0,5	63,0	7,0	11,0	10,2	28,7	0,714	63,714	98,88	1,12	
6	570-520	1150	393	0,2	77,0	7,0	9,01	9,3	24,2	0,651	77,651	99,16	0,84	
7	570-520	1110	393	0,2	74,0	7,0	9,41	5,0	35,9	0,35	74,35	99,53	0,47	
8	570-520	1150	407	0,3	77,0	—	—	—	—	—	77,0	100,0*	—	
9	570-520	1100	407	0,2	70,0	—	—	—	—	—	70,0	100,0*	—	
10	570-520	1150	417	0,1	77,0	7,0	9,03	7,8	29,6	0,546	77,546	99,3	0,7	
11	570-520	1150	417	0,3	77,0	—	—	—	—	—	77,0	100,0*	—	
12	570-520	1150	425	0,4	77,0	7,0	9,05	4,7	36,7	0,329	77,329	99,57	0,43	
13	570-520	1100	425	0,5	70,0	—	—	—	—	—	70,0	100,0*	—	
14	570-520	1150	438	0,8	77,0	7,0	9,05	4,9	38,4	0,343	77,343	99,56	0,44	

\* Точнее, это в пределах 99 % (трудно учесть в заводских условиях накопление шлама в фосфоросборнике за сутки).

Таблица 4. Результаты сравнительных промышленных испытаний базового и нового способов извлечения фосфора из печного газа

№ п/п	Показатели процесса извлечения фосфора из газа печей производства фосфора	Базовый вариант	Новый вариант	
		Август 2003 г.	Октябрь 2003 г.	Ноябрь 2003 г.
1	Суммарная мощность печей, МВА	94206,19	70424,35	75414,50
2	Содержание $P_2O_5$ в агломерате, %	21,8	21,9	22,3
3	Температура отходящего газа в газоходе: в верхнем угловом вентиле, $t_1$ , °С за верхним угловым вентилем, между паровыми форсунками, $t_2$ , °С между паровыми и водяными форсунками, $t_3$ , °С за водяными форсунками, $t_4$ , °С	290-280 275-265 250-240 60	290-280 255-250 220-195 55	290-280 255-250 220-195 55
4	Температура водяного пара, °С	–	140-130	140-130
5	Расход пара, т/сут	–	20	20
6	Выход фосфора со шламом, т	8031	5691	5957
7	Выход фосфора после 1 часа отстаивания, т (%)	5787 (91,3 %)	4648 (96,7 %)	4949 (95,1 %)
8	Количество, образовавшегося шлама, т (%)	2244 (35,4 %)	1043 (21,7 %)	1008 (19,3 %)
9	Выход фосфора из шлама через 3 часа отстаивания, т	238	78	126
10	Общий выход фосфора после 4 часов отстаивания, т (%) Выход фосфора из шлама с учетом получения шламовой кислоты, т	6025 (95,1 %) 307	4726 (98,38 %) 78	5075 (97,58 %) 126
11	Общий выход фосфора из шлама, т	545	156	252
12	Общий выход фосфора, т	6332	4804	5201
13	Содержание $P_4$ в отходящем печном газе на «свечу», мг/м <sup>3</sup>	1840	402	320
14	Содержание $P_2O_5$ в отходящем печном газе на «свечу», мг/м <sup>3</sup>	69	358	236

Таблица 5. Данные об отходящем печном газе после холодной конденсации во время экспериментов с паром на печах № 7 и № 8 НДФЗ

Дата отбора	Место отбора	Контролируемые параметры			Результаты анализов		
		Мощность печи, МВА	Температура под сводом печи, °С	Температура воды в холодном фосфоро- сборнике, °С	Содержание $P_4$ , мг/м <sup>3</sup>	Содержание $P_2O_5$ , мг/м <sup>3</sup>	Примечание
10. 11. 03	Печь № 7 сист. 13 Печь № 8 сист. 15	35 60	350 400	55 53	237 1975	413,8 69,2	С паром после слива Fe Без пара
12. 11. 03	Печь № 7 сист. 13 Печь № 7 сист. 14	60 60	350 350	61 62	137 1691	120,5 54,3	С паром Без пара
13. 11. 03	Печь № 7 сист. 13 Печь № 7 сист. 14	65 65	320 320	58 56	111 1369	150,0 37,8	С паром Без пара
14. 11. 03	Печь № 7 сист. 13 Печь № 7 сист. 14 Печь № 8 сист. 16	65 65	260 320	61 67	147 1414	469,7 167,0	С паром Без пара
17. 11. 03	Печь № 7 сист. 13 Печь № 7 сист. 14	60 60	300 300	40 30	864 1219	596,5 236,4	С паром при откатке $P_4$ Без пара

Таким образом, проведенные промышленные испытания и дальнейшее более глубокое исследование высокотемпературных процессов адсорбции и десорбции в процессах шламообразования и шламоподавления позволят найти пути регулирования этими процессами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Патрушев Д.А., Полуоборцев А.Г. О механизме образования и некоторых свойствах фосфорного шлама // Хим. пром-сть. 1964. №7. С. 499-502.
2. Белов В.Н., Денисова И.И., Ромашева Н.П., Султанова И.Г., Шиманский К.А. О смачивании минеральной части шлама жидким фосфором в различных средах // Тр. ЛенНИИГипрохима. Вып. 24: Физико-химические исследования в области процессов и аппаратов в производстве фосфора и его соединений. Л., 1976. С. 59-61.
3. Zobel D., Mattches F. // Chem. Techn. 1967. Bd 19. № 8. S. 491-496.
4. Zobel D. Verfahren zur Aufarbeitung von Phosphorschlammin // Chem. Techn. 1967. N 12. S. 762-765.
5. Шабалина В.П., Шиманский К.А., Назаров Е.А., Степанов А.В., Китчакбаев А.Д., Еришов В.А. Пути совершенствования технологии конденсации желтого фосфора при производстве его электротермическим способом // Тр. ЛенНИИГипрохима: исследования в области химии и технологии фосфора и фосфорсодержащих продуктов. Л., 1982. С. 60-68.
6. Викторов С.В. Поле скоростей и гомогенизация жидких продуктов фосфорного производства в аппаратах с ленточными мешалками: Дис. ... канд. техн. наук. Казань, 1984. 154 с.
7. Бескин М.Д., Смирнова Н.А., Николаева И.А. О связях между составляющими фосфорного шлама // Реф. сб.: фосфорная промышленность. М.: НИИТЭХИМ, 1980. Вып. 6. С. 43-51.
8. Пат. США. № 3428430.
9. Zobel D. // Chem. Techn. Unschau. 1969. №1. S. 28-50.
10. Патрушев Д.А., Полуоборцев А.Г., Амелин А.С. Элементарный фосфор и продукты его переработки // Тр. УНИХИМа. Л.: Химия, 1970. Вып. 19. С. 139-146.
11. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Госхимиздат, 1960. С. 477, 526.
12. Султанова И.Г., Ромашева Н.П., Гребеникова Л.С., Кожевникова В.П., Кузнецова В.Л., Тургумбаева Х.Х., Фокина Н.Ф. Состав и физико-химические свойства коттрельного молока фосфорных предприятий // Тр. ЛенНИИГипрохима, сб. науч. тр.: Процессы и аппараты производства фосфора. 1980. С. 34-44.
13. Технология фосфора / Под ред. В. А. Ершова и В. Н. Белова. Л.: Химия, 1979. 336 с.
14. Мигутин Г.В., Лаврушев С.В., Устелемова Л.И., Никандров И.С. Факторы, влияющие на процесс конденсации газообразного фосфора при очистке печного газа в электрофильтрах // Тр. УНИХИМа. Л.: Химия, сер.: исследования в области химии и технологии фосфора и фосфорсодержащих продуктов, 1982. С. 68-72.
15. АС. СССР №1286511, кл. С 01 В 25/027. Способ извлечения фосфора из печных газов / Белов В. Н., Беседнов В. М., Голубев В. Г., Ершов В. А., Ковалев В. Н., Смирнова Н. А., Шабалина В. П. // Бюл. 1987. № 4.
16. АС. СССР №1680620, кл. С 01 В 25/027. Способ извлечения фосфора из печных газов / Черемесинов Л.М., Алонов О.В., Ершов В.А., Сыркин Л.Н., Назаров Е.А., Степанов А.В., Колтон Г.П. // Бюл. 1991. №36.
17. Кац В.Я., Викторов С.В., Мурзагалiev Е.Ш. Эффективность работы ленточной мешалки для гомогенизации и отстаивания фосфорсодержащих шламов // Межвуз. сб. «Массообменные процессы и аппараты химической технологии». Казань, 1980. С. 51-53.
18. Предпатент РК № 14650, кл. С 01 В 25/027. Способ извлечения фосфора из газов печей производства фосфора / Викторов С.В. // Бюл. 2004. №8.
19. Заявка RU №2003136288/15(038911), МПК С 01 В 25/01, С 01 В 25/027. Способ извлечения фосфора из газов печей производства фосфора / Викторов С.В., КЗ, полож. реш. ФИПС от 8.11.2005.
20. Викторов С.В. Пути улучшения экологических показателей в производстве элементарного фосфора // Вестник ТарГУ им. М. Х. Дулати «Природопользование и проблемы антропоферы». 2004. №3(15). С. 99-114.
21. Викторов С.В. Разработка и промышленная апробация экологических способов извлечения фосфора из шламов и печных газов производства фосфора // Научн.-техн. сб. «Новости науки Казахстана». Алматы, 2005. Вып. 1(84). С. 37-43.
22. Викторов С.В. Основные экологические направления развития технологии извлечения фосфора в электротермическом производстве // Материалы Междунар. научн.-практ. конф. «Научно-теоретические и практические аспекты охраны окружающей среды: проблемы, стратегия и перспективы использования природных ресурсов». Тараз: Тараз университеті, 2006. С. 302-306.

## Резюме

Пеш газының компоненттерімен сорбтелген жоғары температуралы адсорбция мен капиллярлы конденсация тұрғысынан қарағанда құрамында фосфоры бар шламдардың фосфор ағындарының тұрақтамасында қорлануының және жағылатын пеш газы қалдықтарының атмосфераға түсетін өндірістік тастамаларының табиғи ландшафтқа техногендік ықпалын төмендетудің экологиялық мәселелерін шешетін фосфор өндірісінде және шламды басу процесінің диссорбциялық технологиясы өндірісінде шлам түзілу процесінің механизмдері туралы болжам ұсынылады.

## Summary

On the basis of high-temperature adsorption and capillary condensation, sorbing components of kiln gas is suggested a hypothesis about mechanisms of the process of sliming in phosphorus production and stripping technology of the process of sludge suppression, that solves ecological problem of decreasing man-caused loading on natural landscape caused by warehousing of phosphorous-containing sludge in the precipitation tanks of phosphorous flowings and harmful industrial emissions of burnt kiln gas outgoing into the atmosphere.

ТОО «Казфосфат»;

Южно-Казахстанский государственный

университет им. М. Ауезова;

Казахский национальный

аграрный университет

Поступила 28.12.07г.