

УДК 661.632.322:631.8

В.К. БИШИМБАЕВ, Р.И. БАТЬКАЕВ

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАМА РАЗЛИЧНЫМИ ДОБАВКАМИ

В практике для производства двойного суперфосфата применяют преимущественно растворы экстракционной фосфорной кислоты, при производстве простого суперфосфата используют преимущественно растворы серной кислоты [1].

Предварительными исследованиями было выявлено, что максимальное разложение фосфорсодержащего шлама протекает при совместном использовании серной и фосфорной кислот. В жидкую fazу суперфосфатной массы частично переходят компоненты, содержащиеся в техногенных отходах. Примеси оказывают различное воздействие на растворимость и кристаллизацию фосфатов кальция, активности воды и водородных ионов жидкой fazы, её вязкость и другие свойства реакционных масс, тем самым, влияя на скорость и полноту взаимодействия реагентов. Наличие серной кислоты, связывающей часть кальция в малорастворимые соли, равнозначно увеличению нормы расхода фосфорной кислоты, т.е. должно способствовать ускорению растворения фосфатного минерала. Однако, осаждение указанных солей на зернах фосфата повышает вероятность образования труднопроницаемых плёнок, затрудняющих диффузию водородных ионов. В связи с этим влияние перечисленных примесей в зависимости от температурно-концентрационных условий разложения, состава кислот и структуры фосфорсодержащих шламов проявляются по-разному. Вопросы воздействия примесей на кислотное разложение различных фосфатов изучали многие авторы, и час-

то выводы, которые при этом сделаны, противоречивы [2]. Ниже приведены результаты исследований влияния некоторых добавок на разложение фосфорсодержащего шлама, полученные применительно к реальным объектам.

Из литературных источников известно, что добавление к простому суперфосфату 15-20% красного фосфора увеличивают содержание  $P_2O_5$  в туке до 50% [3-5].

Авторами проведены исследования по использованию красного фосфора в качестве добавок к фосфорсодержащему шламу. Для исследований брался фосфорсодержащий шлам следующего состава об.%:  $P_4O_10$ -0,1;  $P_2O_5$ -10,44;  $CaO$ -8,66;  $SiO_2$ -22,43;  $MgO$ -3,43;  $Fe_2O_3$ -0,3;  $Al_2O_3$ ;  $W_{влага}$ -42,55. Для удаления остаточного содержания элементарного фосфора в пробе бралась определенная навеска фосфорсодержащего шлама и помещалась в муфельную печь. Температура в муфельной печи поддерживалась 300°C для полного удаления фосфора и влаги. Первоначально проводили исследования простым смешением сухого шлама и красного фосфора. Содержание  $P_2O_5$  в красном фосфоре составляло 20,62%об. Экспериментальные данные представлены в таблице 1.

При добавке красного фосфора в фосфорсодержащий шлам степень разложения получается невысокая и составляет всего 31%. Дальнейшее увеличение красного фосфора в смеси практически не повышает степень разложения фосфорсодержащего шлама. Добавление красного

Таблица 1. Зависимость содержания фосфорного ангидрида в готовом продукте при тукасмешении фосфорсодержащего шлама и  $P_{kp}$  (красный фосфор технический)

Содержание $P_{kp}$ в смеси (туке), %	Содержание $P_2O_5$ в готовом продукте, %			
	$P_2O_5$ общ.	$P_2O_5$ в/р	$P_2O_5$ л/р	Степень разложения, %
1 5	28,12	2,81	9,0	32,0
2 10	34,37	3,25	8,75	25,4
3 15	41,37	4,0	8,75	21,1
4 20	48,25	9,0	15,0	31,0

Таблица 2. Состав продуктов окисления в смесях «бедных» шламов с красным фосфором  
в зависимости от влажности среды

№ п/п	Влажность воздуха, %	Время окисления сутки	Содержание $P_2O_5$ в продукте, %	Прирост $P_2O_5$ за счет окисления фосфора, %	Переход фосфора в кислоты, %
1		До окисления	15,3	-	-
2	80	15	15,9	3,2	8,3
3		40	17,8	5,1	11,4
4		70	18,4	6,3	18,7
5	60	15	15,6	2,7	6,5
6		40	16,8	5,3	7,2
7		70	19,3	5,8	15,8
8	40	15	15,8	1,3	7,3
9		40	17,6	2,5	15,6
10		70	20,1	3,2	20,1

фосфора в фосфорный шлам (простое смешение) обогащает шлам по содержанию фосфорного ангидрида, как общего, так и растворимых форм. Так при добавлении  $P_{kp}$  – 5% содержание  $P_2O_5$  общего возрастает до 28,12%, соответственно и в растворимых формах Но простое добавление красного фосфора экономически не выгодно, так как  $P_{kp}$  сам по себе дорогой продукт, а растворимые формы  $P_2O_5$  возрастают незначительно. Единственным недостатком тукосмешения является то, что при нормальной температуре технический красный фосфор медленно реагирует с парами воды и кислородом воздуха, образуя фосфин и смесь фосфорных кислот. Необходимы окислители красного фосфора [6] при использовании которых проходило бы ускоренное усвоение его растениями. Предварительными исследованиями были проведены эксперименты по активации красного фосфора. Скорость окисления красного фосфора и процент перехода его в  $P_2O_5$  зависит от многих факторов: качества и количества катализатора, температуры и влажности среды, структуры самого материала и т. д. [6]. Наилучшими катализаторами, ускоряющими процесс окисления, оказались металлическая медь и его соединения. Оптимальное количество вводимого катализатора было принято равным 1% (в пересчете на элемент) от веса красного фосфора. Применение меди более 1% нецелесообразно, так как повышение содержания ее ведет к угнетению растений. Было принято решение использовать в качестве катализатора раствор медного купороса. Смесь готовили из «бедных» фосфорсодержащих шламов и прокаленного фосфорсодержащего шлама, содержащего

красный фосфор, предварительно активированного 1% раствором медного купороса. Смесь составляли таким образом, чтобы расход красного фосфора составлял 15-20 вес. ч. на 100 вес. ч. сухого фосфорсодержащего шлама. Такое количество красного фосфора соответствует расчетному получению конечного продукта с содержанием  $P_2O_5$  приблизительно равным его количеству в двойном суперфосфате (48-54%). Проведенные исследования показали, что степень окисления красного фосфора возрастает при увеличении влажности среды. Так при влажности 50-60% степень перехода красного фосфора в  $P_2O_5$  составляет 15-20%. Результаты экспериментов отражены в таблице 2.

Окисление красного фосфора, активированного 1% раствором медного купороса, в «бедном» шламе в атмосфере воздуха при относительной влажности 50-60% и температуре 20°C длится примерно 40 дней. Причем 20% его переходит в кислоты. Установлено, чем больше влажность, тем больше фосфора переходит в кислоты. Таким образом, постепенный переход красного фосфора в  $P_2O_5$  даёт возможность его смешения с бедными по содержанию  $P_2O_5$  шламами, позволяя получить более концентрированное удобрение. Для ускорения процесса разложения фосфорсодержащего шлама в смеси с активированным красным фосфором были проведены исследования по разложению смеси образованной простым тукосмешением фосфорсодержащего шлама и  $P_{kp}$ . серной кислотой. Экспериментальные данные представлены в таблице 3.

Степень разложения фосфорсодержащего шлама при использовании серной кислоты и крас-

Таблица 3. Зависимость содержания  $P_2O_5$  в готовом продукте при разложении фосфорсодержащего шлама серной кислотой с добавкой  $P_{kp}$  (условия опыта: температура  $T=50^{\circ}C$ ; время разложения 60 мин., конц.  $H_2SO_4$ -80%)

Содержание $P_{kp}$ в смеси, %		Содержание $P_2O_5$ в готовом продукте			рН	Расход $NH_4OH$ , мл	Степень разложения %	Содержание $CaO$ в готовом продукте, гр	Выход готового продукта %
		$P_2O_5$ общ	$P_2O_5$ в/р	$P_2O_5$ п/р					
1	5	25,87	5,62	11,12	2,85	3,7	42,9	10,7	65,2
2	10	35,25	7,12	11,37	2,85	3,8	32,2	9,46	68,3
3	15	45,75	12,37	15,25	2,7	4,7	27,0	8,63	72,8
4	20	53,75	12,37	15,75	2,45	6,05	29,3	8,08	84,9
5	30	70,25	14,0	16,8	2,52	3,0	23,9	6,97	83,0
6	40	79,75	15,25	16,87	3,3	4,5	21,1	6,3	97,9
7	40*	24,75*	6,0*	19,12*	3,3	4,0	77,25	6,5	38,5*

\* испытания проведены с фильтрацией суспензии (отделение кека от рабочего раствора)

Таблица 4. Зависимость содержания  $P_2O_5$  в готовом продукте при разложении тукосмеси ( $\phi$ /шлам +  $P_{kp}$ ) серной кислотой +фосфорная кислота, концентрация  $H_2SO_4$  – 50%, концентрация  $H_3PO_4$  – 50 %. (условия опыта: температура  $T=50^{\circ}C$ ; время разложения  $T=60$  мин.;)

процентное содержание	$P_{kp}$ , %	$P_2O_5$ общ, %	$P_2O_5$ в/р, %	$P_2O_5$ п/р, %	рН	расход $NH_4OH$ , мл	вес гот. продукта, (сух)G, гр	вес влажного кека, G, гр	Степень разложения, %	вес сух кека, G, гр
2	27,87	17,0	20,0	-	1,7	13,0	79,9	-	71,7	-
2	28,87	19,12	24,75	5,4	2,02	6,4	50,3*	34,6	85,7	19,1
3	29,75	14,87	20,0	-	1,59	16,9	71,9	-	67,2	-
3	27,5	16,87	23,75	1,85	1,9	10,15	47,9*	38,6	86,3	22,8
4	28,0	19,12	25,0	2,1	1,86	9,6	50,1*	39,5	89,2	23,1
5	30,62	18,12	25,87	2,75	1,83	10,25	57,4*	41,4	84,4	17,5
6	27,87	16,62	24,0	3,65	1,96	10,35	53,5*	42,1	86,1	25,8
6	28,5	17,87	25,0	2,25	2,0	10,0	50,5*	42,6	87,7	27,7
8	27,87	16,87	23,75	2,75	1,98	9,8	50,8*	45,4	85,2	26,6
10	27,12	17,87	24,62	4,05	2,02	9,35	51,5*	46,8	90,7	27,9
10	42,5	13,12	17,62	-	1,93	11,3	77,5	-	41,4	-
30	73,75	15,12	17,68	-	2,14	7,0	92,9	-	23,9	-

\* Проведение процесса разложения фосфорсодержащего шлама без фильтрации

ног фосфора возрастает на 10% по сравнению с обычным тукосмешением. При использовании способа отделения кека – степень разложения шлама возрастает на 34,3 – 56,15%. При использовании серной кислоты для разложения фосфорсодержащего шлама в смеси с красным фосфором значительно возрастает содержание  $P_2O_5$  общ и растворимых форм в получаемом удобрении. Сравнивая значения в таблице №2 и №3 (опыт 4)

установлено, что при одинаковом добавлении  $P_{kp}$  в суспензию содержание  $P_2O_5$  возрастает на 11,4%;  $P_2O_5$  в/р на 37,4%;  $P_2O_5$  п/р на 6%. Для повышения растворимых форм была проведена фильтрация суспензии после репульпации. Кек отделялся, а раствор отправлялся на аммонизацию, прокалку и сушку.

Сравнивая результаты экспериментов, представленные в таблице 4 за № 6 и 7, видно, что

растворимая часть возрастает, но уменьшается  $P_2O_{5\text{общ}}$  и вес конечного продукта также снижается за счет потерь при фильтровании. При этом часть продукта теряется с кеком. Для дальнейшего увеличения растворимых форм  $P_2O_5$  и соответствия получаемого продукта удобрению – полифоске, были проведены эксперименты по совместному разложению фосфорсодержащего шлама смесью серной и фосфорной кислот с добавкой Ркр. Экспериментальные данные, представленные в таблице №4.

Анализ экспериментальных данных показал, что максимальная степень разложения шлама достигается при добавлении активированного красного фосфора от 6 до 10%, при этом степень разложения достигает 86,1-90,7%. Экспериментальные данные свидетельствуют, что использование смеси кислот серной и фосфорной значительно увеличивают содержание  $P_2O_{5\text{общ}}$  и растворимых форм.

Так сравнивая результаты опытов, приведенных в таблице № 3, 4 при одинаковых нормах расхода Ркр (добавка 30%), при использовании смеси кислот значения  $P_2O_{5\text{общ}}$  возрастают на 18,4%,  $P_2O_{5\text{в/p}}$  на 22,2%,  $P_2O_{5\text{л/p}}$  на 13,2%.

Если процесс разложения фосфорсодержащего шлама в смеси кислот и добавкой красного фосфора проводить с отделением кека, то есть после разложения проводить фильтрацию суспензии, а затем раствор аммонизировать, сушить и прокаливать, то содержание растворимых форм  $P_2O_5$  возрастает. Единственным недостатком этого способа является уменьшение выхода готового продукта за счет потерь  $P_2O_5$  с кеком.

Из приведенных экспериментальных данных можно сделать вывод, что использование Ркр. в виде добавки в фосфатные удобрения позволяют получить более качественные удобрения.

Предлагаемая технология позволит получить концентрированные фосфатные удобрения пролонгированного действия и характеризуются следующими преимуществами по сравнению с известными технологиями:

- использования фосфорсодержащих шламов в виде минеральных удобрений;

- простым тукосмешением можно достичь значительного увеличения  $P_2O_{5\text{общ}}$ ;

- предлагаемая технология позволяет получать, как простой суперфосфат, так и полифосфатные удобрения с различным содержанием усвоемых форм;

- комбинированные способы и применение Ркр. позволяет снизить расходы по использованию как серной, так фосфорной кислоты в сравнении с существующими технологиями;

- технология получения фосфатных удобрений проста и может быть использована на предприятиях по переработке техногенных отходов производства фосфора.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Ч.II. 4-е изд. Л.: Химия, 1974. 1556 с.
2. Шапкин М.А., Завертяева Т.И. и др. Двойной суперфосфат: Технология и применение Л.: Химия, 1987. С.49-101.
3. Корицкая Г.Д. Химия в сельском хозяйстве, 1969. №4. С.19.
4. Таланов Н.Д., Золотухина Т.Л., Водопьянова С.Н. Тр. НИИФ. 1975. Вып. 226. С.62.
5. Таланов Н.Д., Соклаков А.И., Сперанская Г.В., Нечаева В.В. Там же. С.203.
6. Сперанская Т.В., Таланов Н.Д. ЖПХ, 1975. Т. 48. №9. С.1901.

## Резюме

Фосфордың фосфорлық құнарлықтарының әдістері қарастырылған. Әдістемеде жай фосфор шламының қызыл фосформен байланыстыру көрсетілген. Қызыл фосфорға арнайы тәжірибе жүргізілді. Активатор ретінде құқырт қышқылының бір ерітіндісі қолданылды. Құрамында фосфор бар шламм құқырт қышқылымен және қызыл фосформен арапастырылды. Сол арқылы әртүрлі қосылыстардан құралған фосфор құнарлатқышы алынды.

## Summary

In article ways of increase assimilation phosphorus forms in phosphatic fertilizers are considered. Ways simple mixed phosphatic slags with red phosphorus are offered. Experiments on activation of red phosphorus for the purpose of acceleration of speed of oxidation of red phosphorus are made. As the activator 1 % a solution sulphuric-acid copper was used. The way of decomposition phosphatic slag by sulfuric acid with the additive of red phosphorus was used. The way of decomposition phosphatic slag in a mix of acids sulfuric and phosphoric with the additive of red phosphorus in various parities is considered. The offered technology allows receiving fertilizers with the various maintenance assimilating phosphorus forms.

Южно-Казахстанский государственный  
университет им. М. Ауэзова      Поступила 12.11.2009 г.