

## КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ФОСФОРА

На территории бывшего ЧПО «Фосфор» в шламонакопителях складировано несколько сотен тысяч тонн фосфорсодержащих техногенных отходов. Большое количество промышленных отходов создает технические и экономические проблемы их удаления и обезвреживания, приводит к значительным экологическим нагрузкам в результате эмиссии загрязняющих веществ. Образовавшиеся отходы производства фосфора, складированные в шламонакопителях, в основном не отвечают требованиям экологической и санитарной безопасности. Действующая система хранения отходов приводит к безвозвратной потере ценных вторичных материальных ресурсов, энергетических и земельных ресурсов. При этом наносится непоправимый ущерб природно-ресурсному потенциалу. Воздействие отходов на окружающую природную среду не заканчивается после их захоронения даже на современных полигонах. Окружающая среда подвергается негативному воздействию складированных отходов в течение десятка лет. Необходимо учитывать, что со временем повышается вероятность нарушений в системе инженерной защиты, которая не рассчитана на эксплуатацию в течение десятка лет, а, следовательно, не может являться гаранцией экологической безопасности таких объектов в длительном (геологическом) временном аспекте.

Целью настоящей работы является рассмотрение комплексных технологий утилизации техногенных отходов посредством переработки в продукты, в частности: извлечения элементарного фосфора; получения фосфорсодержащих удобрений; извлечения редких металлов.

Для решения поставленной задачи авторами проведены исследования по переработке техногенных отходов и вовлечению в производство «бедных» шламов содержащие 2–15 % фосфора, которые ввиду отсутствия эффективной технологии извлечения фосфора складировались в шламонакопителях. Шламы, содержащие более 40 % фосфора, на предприятиях по производству фосфора перерабатывались термическим способом с получением шламовой фосфорной кислоты [1].

В настоящее время шламонакопители перешли в собственность ТОО «Кайнар», которое в настоящее время занимается переработкой бедных шламов, находящихся как на складе бывшего завода ЧПО «Фосфор», так и непосредственно из шламонакопителей.

Предварительные исследования показали, что в шламонакопителях находятся редкие металлы в количестве, превышающем их содержание в исходном сырье. Концентрирование редких металлов происходила в процессе переработки фосфоритов электротермическим способом. Концентрирование редких металлов происходило в «коттрельном молоке» – продукте гидроудаления пыли из электрофильтров фосфорных печей. В связи с тем, что «коттрельное молоко» содержит элементарный фосфор, соединения фтора и другие токсичные примеси, его утилизация и обезвреживание является актуальной проблемой. Данный промышленный отход складировался в шламонакопителях. Методом качественного спектрального анализа «коттрельного молока», установлено наличие в нем редких металлов, как Ga, Ge и Sc [2]. Количество содержание Ga

в шламонакопителях составляет 0,1 %, Ge – 0,03 % и Sc – 0,03 %, при общем их количестве порядка 3,0–3,5 т. В связи с истощением и снижением содержания редких металлов в рудах РК, полагаем, что отходы этого производства могут стать промышленным резервом по вовлечению в производство данного вида сырья. Из-за отсутствия в настоящее время технологии извлечения и переработки эти редкие металлы не вовлечены в производство. Проанализировав ряд технологических схем по извлечению редких металлов из отходов различных производств на действующих промышленных предприятиях, нами предлагается комплексная технологическая схема извлечения вышеуказанных металлов из фосфорсодержащих шламов.

Предварительными опытами установлено, что из сухого вещества, получаемого посредством высушивания шламов, как на воздухе, так и при температуре 130–140 °C Ga, Ge и Sc достаточно полно выщелачиваются соляной кислотой, из растворов которой, как известно, они селективно извлекаются ионообменными или экстракционными методами [3–5]. В процессе предложенной технологии галлийсодержащий продукт, обогащенный в 4–6 раз по сравнению с исходным сырьем, пригоден для получения металлического галлия высокой чистоты.

Для извлечения редких металлов из фосфорсодержащего шлама необходимо предварительно удалить из него элементарный фосфор. Предварительное извлечение фосфора из шламов необходимо и для получения фосфатных удобрений. Нами проведен ряд исследований и опытно-промышленных испытаний по извлечению фосфора из техногенных отходов. На ТОО «Кайнар» был использован метод интенсивного разогрева фосфорсодержащего шлама в специальных емкостях, снабженных мешалками для постоянного перемешивания и подачей в них горячей воды. В специальных емкостях получали фосфор-сырец, представляющий собой сырье с минеральной частью шлама. Для интенсификации процесса очистки использовался высокопроизводительный метод центрифugирования. Данный способ позволял получать фосфор с чистотой 99,98 %, а срез (kek), после центрифуги возвращался в голову процесса. Для отделения фосфора от минеральной части шлама использовался способ разделения в охлаждаемом желобе. Способ осуществляется

следующим образом. «Бедный» шлам первоначально разогревается в теплообменниках. Разогрев ведется традиционным способом, т.е. 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 80–90 °C, так как повышение температуры может привести к возгоранию фосфора, 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 10–15 °C в соотношении шлам: вода 1:10. Шлам посредством 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 %. С целью получения фосфора особой чистоты проведены исследования по выделению фосфора из шламов посредством дистилляции. Опытная установка представляла собой герметичную емкость, снабженную рубашкой для обогрева. Емкость снабжена мешалкой для равномерного перемешивания шлама и колонной для очистки фосфора от примесей. Колонна – секционная, изготовленная из отдельных царг для лучшего обслуживания. Одна из царг заполнялась кольцами Рашига для лучшего массо- и теплообмена. Расчет колонны для извлечения фосфора из шламов производился по специальной методике согласно загружаемой массы в приемную ёмкость. Максимальная температура в реакторе составляла 127 °C. Пар в реактор со шламом подавали с давлением от 1 до 2,5 атм. Такой режим подачи пара в реактор позволил извлечь фосфор из шлама на 99,99 %. Механизм извлечения фосфора из шлама происходит следующим образом. В установке при подачи пара происходит постоянный барботаж пара через слой фосфорсодержащего шлама. При разогреве фосфорсодержащего шлама, фосфор, начиная с температуры 40 °C, переходил в жидкое состояние. При температуре процесса 80 °C

образовывался жидкий фосфор, который за счет своей текучести налипал на пузырьки поступающего пара и выносился совместно с паром в систему охлаждения. Минеральная часть шлама оставалась в емкости. Максимальное извлечение фосфора из шлама достигалось при подачи пара на барботаж с давлением 2,5 атм. Процесс возгонки фосфора из шлама проходил в интервале температур от 99 до 130 °С. В процессе дистилляции происходит не только извлечение фосфора, но и дополнительная очистка фосфора от примесей мышьяка. При обычных условиях конденсации фосфора содержание мышьяка в фосфоре достигает 220–240 ppm. В предлагаемом способе содержание мышьяка в готовом фосфоре составляет 50–70 ppm, что отвечает качеству фосфора особой чистоты. При максимальном заполнении ректификационной колонны кольцами Рашига возможно добиться содержания мышьяка в готовом фосфоре до 20–30 ppm. Данный способ очистки фосфора от примесей соответствует требованиям нанотехнологий. Отработанный шлам после дистилляции представлял собой продукт, который по своему химическому составу соответствовал некоторым видам минеральных удобрений. Встречаются фосфорсодержащие шламы с минимальным содержанием фосфора порядка 0,02–1,0 %. Шламы с таким содержанием фосфора неэкономично перерабатывать вышеупомянутыми способами. В работах [6] авторами предлагалось проводить очистку фосфорсодержащего сырья от фосфора сернокислой медью. Нами проведена работа по использованию раствора сернокислой меди для удаления фосфора из шламов. В процессе взаимодействия фосфора и раствора сернокислой меди происходит накопление твердой фазы и кислот: серной и фосфорной. Образующийся фосфид меди, в свою очередь является добавкой в качестве микроудобрения, а образующиеся кислоты обогащают исходное сырье по фосфорному ангидриду.

После извлечения остаточного количества фосфора в фосфорсодержащем шламе он может быть использован для производства различного вида фосфатных удобрений. Одним из способов утилизации фосфорсодержащего шлама является производство из него простого суперфосфата. Производство простого суперфосфата заключается в смешении фосфорсодержащего

шлама с серной кислотой и дальнейшая его нейтрализация.

Следует учитывать, что в современных процессах производства суперфосфата смешение исходных реагентов – природного фосфата и серной кислоты – осуществляют в непрерывных условиях. Соответственно, их взаимодействие протекает при более или менее постоянных температурно-концентрационных параметрах, зависящих от характеристик реагентов и их соотношения – факторов, определяющих состав и свойства фазового комплекса суперфосфата, его расположение относительно полей кристаллизации фосфата кальция. В производственных условиях принято дифференцировать процессы разложения фосфатного сырья в зависимости от различных факторов: концентрации кислот, температуры процесса разложения, продолжительности сушки готового продукта. Нами предлагаются совершенно новая технология переработки фосфорсодержащих шламов: сушка и грануляция фосфорсодержащего шлама, проводящаяся в одном аппарате – в кипящем слое. Использование предлагаемого способа позволит улучшить технико-экономические показатели и качество продукции. Основной аппарат представляет собой камеру, в которую снизу подается теплоноситель, а в верхнюю часть поступает фосфорсодержащий шлам и серная кислота. В средней части вмонтирована решетка, на которой образуются гранулы в процессе сушки фосфорсодержащего шлама. По мере накопления гранул они выгружаются, как готовый продукт. Отличительной особенностью данного аппарата является применение встроенной горелки, работающей как на природном, так и печном газе, который в настоящее время на предприятиях по производству фосфора не используется и сжигается на свече, нанося определенный вред окружающей среде. В аппарате кипящего слоя в зону распыления вводят теплоноситель с температурой 650–750 °С и пульпу, которая диспергируется в газовую струю. В этой зоне происходит интенсивный тепло- и массообмен, в результате которого жидккая фаза пульпы концентрируется, и образуется некоторое количество сухих частиц – зародышей гранулообразования. Высота псевдоожженного слоя в аппарате кипящего слоя поддерживалась регулированием числа оборотов шлюзового питателя. В процессе испытаний была откорректи-

рована высота расположения распыляющей форсунки над кипящим слоем. Равномерность распределения фосфорсодержащего шлама по факелу распыла достигалась регулировкой расхода сжатого воздуха на форсунку. Температура в слое поддерживалась посредством регулирования расхода смеси природного и печного газа. В состав печного газа входят такие примеси, как фосфор, содержание которого находится в пределах 1–2 г/м<sup>3</sup>, фосфорного ангидрида 0,4–4,5 г/м<sup>3</sup>, фосфина 0,8–1,5 г/м<sup>3</sup>, которые при сжигании переходят в фосфосфорный ангидрид. При использовании печного газа, как теплоносителя, в печи кипящего слоя происходит адсорбция фосфорного ангидрида при контакте с фосфорсодержащим шламом, с образованием конденсированных фосфатов. Было выявлено, что с использованием печного газа в качестве теплоносителя степень гранулообразования повышается на 50 %, которое связано с тем, что присутствие метафосфата кальция способствует упрочнению гранул за счет частичного оплавления минеральной части фосфорсодержащего шлама. Физические характеристики и в частности прочность гранул при термической обработке смесью печного и природного газов повышается на порядок по сравнению с использованием в качестве теплоносителя природного газа и составляет 51 кг/см<sup>2</sup> при использовании смеси газов и 3,6 кг/см<sup>2</sup> при использовании природного газа. Содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – не менее 40 %, а усвояемой формы – 36 %.

Таким образом, проведенные комплексные исследования по утилизации техногенных отходов позволяют рекомендовать ряд технологических схем: получение фосфора из фосфорсодержащих шламов; извлечение редких металлов и получение фосфатных удобрений.

## ЛИТЕРАТУРА

- Степанов А.В., Исламов М.Ш., Кирилов В.М. Исследование процесса сжигания шлама в конусной печи // Проблемы охраны природы в производстве фосфора и удобрений: Сборник трудов ЛенНИИГипрохима. Л., 1978. С. 101–105.
- Электротермическая переработка фосфоритов Карагату // Труды ЛенНИИГипрохима. Вып. 5. Л., 1972.
- Процессы экстракции и сорбции в химической технологии галлия. Наука, Алма-Ата. 1985, 181с.
- Экстракционное извлечение скандия при комплексной переработке различных видов сырья. С.А. Семенов, А.М. Резник, Л.Д. Юрченко. // Цветные металлы. 1982. № 12.
- Авторское свидетельство РК № 50079. Способ извлечения галлия из техногенных отходов.
- А.С. 709142 (СССР). Поглотительный раствор для очистки газов от фосфина и паров фосфора // В.Б. Черногоренко, К.А. Лынчак, В.М. Коверя и др. Опубл. в Б.И. 1980. № 2.

## Резюме

Фосфор өндірісінде калдықтарынан ерекше металдарды алу тәсілдері қарастырылған. Ерекше металдарды алу кезінде фосфордың техногенді шикізат алу тәсілін аштық. Құрамында фосфор бар заттан алынған фосфор 99,99 %-ды құрайтыны анықталды. Құрамында фосфоры бар металдардан фосфор ауда нанотехнологияны тарту тәсілдері көрсетілген. Тазартылып алынған фосфордан әртүрлі фосфорлық тынайтқыштар алуға болатыны анықталды.

## Summary

In article ways of extraction of rare metals from slag phosphoric manufacture are considered. For extraction of rare metals from phosphatic slag in work ways of removal of residual phosphorus from technogenic raw materials are opened. The presented ways allow to take phosphorus from phosphatic slag on 99,99 %. Ways of clearing of taken phosphorus from impurity which correspond to requirements universal technology are considered. Cleared phosphatic slag from phosphorus can be used for manufacture of various kinds of phosphatic fertilizers. As the heat-carrier for release of phosphatic fertilizers, it is offered to use products of burning of oven gas which also is a withdrawal of manufacture of phosphorus.

УДК 661.631.628.543:66.074

ЮКГУ им. М. Ауэзова,  
г. Шымкент

Поступила 12.11.09г.