

Л. Х. ФРАНГУЛИДИ¹, К. Т. ЖАНТАСОВ¹,
А. М. ШИРИНСКИЙ², Л. В. БЕРКУТОВА³, М. К. ЖАНТАСОВ¹

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПОЛУЧЕНИЮ Р-К-Н-УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ КОТТРЕЛЬНОГО МОЛОКА ЖФ ТОО «КАЗФОСФАТ» (НДФ3)

(Представлена академиком НАН РК В. К. Бишимбаевым)

Приведены сведения по снижению негативно-экологической нагрузки на окружающую среду отходов производства фосфора, в частности коттрельного молока, с получением сложного минерального удобрения. Исследована возможность окисления фосфора содержащегося в коттрельном молоке, азотной кислотой с определением температуры и времени контактирования при введении фосфоритной муки в реакционную смесь, содержащую коттрельное молоко текущего образования и пробу отобранную с глубины 30 см из накопителей. Установлены оптимальные соотношения реагирующих материалов и кинетические закономерности процесса получения РКН-удобрения.

Одним из отходов электротермического производства желтого фосфора на Жамбылском филиале ТОО «Казфосфат» (НДФ3) является пыль, уловленная в электрофильтрах при очистке печного газа (коттрельная пыль), которая непрерывно удаляется из электрофильтров и увлажняется водой, образуя коттрельное молоко. Коттрельное молоко периодически, по мере накопления, откачивается в бассейны-накопители и ежегодно образуется около 40-50 тыс. т коттрельного молока, в зависимости от мощности завода.

Установлено, что отличительной особенностью коттрельного молока ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФ3) является наличие элементарного фосфора, основная часть которого представлена полимерным красным фосфором. Исследовано, что

образование красного фосфора происходит в верхних слоях горизонта печи, а также в электрофильтрах при температуре ниже 400°C и связано с влиянием свободного углерода, оставшегося после процесса агломерации [1].

Качественные характеристики коттрельного молока ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФ3) приведены в табл. 1, графы 2, 3, 4, 11, анализ которых позволяет сделать вывод, что состав коттрельного молока ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФ3) в различные периоды достаточно стабилен и содержит значительное количест-во фосфатов и соединений калия, что делает перспективным использование его в качестве Р-К-N-удобрения.

Целью данной работы, проведенной в исследовательской лаборатории ЖФ ТОО «Казфосфат»

Таблица 1. Качественные характеристики коттрельного молока ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФЗ)

Параметры	Анализ-ое коттр. молоко		Из-под печей, 2007 г.	Из-под печей, 2008 г.	Коттрельное молоко для эксперимента		Из накопителя по уровням, см, ноябрь 2008 г.					Из-под печей, март 2009 г.
	из-под печей	из нако- пителя			5	15	30	50	100			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Влажность, % с, г/см ³	1,24	1,27			58,7	40,4	46,5	53,5	52,9	53,6	52,3	68,2 1,26
Р желт., %	0,6	0,5			0,5	0,001	0,001	0,004	0,004	0,008	0,003	0,3
Орто-, поли фос. Р ₂ O ₅ , %	9,1	9,2			8,6	20,6	28,5	27,5	26,9	25,0	27,8	7,4
Орто-, поли, низш. Р ₂ O ₅	9,6	10,3			9,3	26,2	36,3	40,5	40,0	39,3	32,7	9,6
Р ₂ O ₅ , %	0,4	0,9			0,5	4,3	6,0	10,1	10,1	11,1	3,8	1,7
Р ₂ O ₅ общ., %	12,5	11,8			11,1	28,7	36,2	42,3	40,1	42,0	40,0	17,2
Р крас., %	1,3	0,7			0,8	1,1	отс.	0,8	отс.	1,2	3,2	3,3
SiO ₂ , %	4,8	4,9			4,7	23,6	21,3	21,3	21,3	21,3	19,0	3,9
CaO, %	2,1	2,9			2,9	8,7	9,2	9,2	9,2	9,2	9,3	2,3
MgO, %	0,9	0,7			0,7	1,8	3,7	3,7	3,7	3,7	3,4	0,7
Fe ₂ O ₃ , %	0,2	0,4			0,3	0,7	0,9	0,9	0,9	0,9	0,7	0,2
Al ₂ O ₃ , %	0,5	0,5			0,6	2,3	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	0,6
K ₂ O, %	10,2	7,8			7,8	20,0	22,1	22,1	22,1	22,1	20,0	13,3
Na ₂ O, %	0,1	0,2			0,2	0,9	1,1	1,1	1,1	1,1	0,9	0,9

(НДФЗ) в 2008 году, являлось изучение возможности использования свежего коттрельного молока и коттрельного молока из накопителей для получения Р-К-удобрений.

Исследовательская работа состояла из трех этапов:

– исследование процесса окисления элементарного фосфора азотной кислотой, так как элементарный желтый фосфор является опасным для экологии. Влияние элементарного красного фосфора на почву и растения описано в источнике [2];

– исследование возможности получения Р-К-удобрений из смеси свежего коттрельного молока и молока из накопителей, хранящегося там длительное время (до 20 лет);

– исследование возможности получения Р-К-N-удобрения из свежего коттрельного молока.

Методика проведения исследования процесса окисления элементарного фосфора заключалась в следующем. В коттрельном молоке текущего образования, приготовленном с соотношением Т:Ж = 1:1, определили содержание элементарного желтого и красного фосфора по методикам [3, 4]. К молоку, помещенному в фарфоровый стакан, при постоянном перемешивании при помощи лабораторной мешалки со скоростью 600 об/мин приливали тонкой струей 56 %-ую азотную кислоту и выдерживали в течение 2-х часов при температуре 65-70°C. В окисленной пульпе определяли элементарный желтый фосфор. Путем изменения соотношения коттрельного молока и азотной кислоты добились практически полного окисления желтого фосфора в исследуемом образце (99,7%), табл. 2. Процесс окисления красного

Таблица 2. Окисление желтого фосфора изменением соотношения коттрельного молока и азотной кислоты

Анализируемое коттрельное молоко	Соотношение коттрельного молока и HNO ₃	Анализ коттрельного молока после окисления HNO ₃						Степень окисления Р желтого, %
		P желт., %	ортог-, поли- фосфаты (P ₂ O ₅), %	ортог-, поли-, низшие фосфаты (P ₂ O ₅), %	P ₂ O ₅ , %	фосфор общий (P ₂ O ₅), %	P крас., %	
Исходное	–	0,3	9,8	11,2	1,1	12,3	0,5	–
После окисления	1 : 0,5	0,04	10,2	12,3	1,6	13,0	0,3	86,7
–//–	1 : 0,8	0,01	10,3	12,5	1,7	13,0	0,2	96,7
–//–	1 : 1,1	0,001	10,4	14,0	2,8	14,1	Отс.	99,7
–//–	1 : 1,3	0,001	10,4	13,7	2,6	13,5	Отс.	99,7

фосфора, который под воздействием азотной кислоты протекает, в основном, до образования низших форм фосфатов, контролировали в течение всего периода исследовательской работы.

В результате 1-го этапа исследований установлено, что использовать окисленное азотной кислотой коттрельное молоко в качестве удобрения нельзя, так как образуется кислая смоло-подобная не технологичная масса, не поддающаяся сушке и грануляции.

Для нейтрализации кислой реакционной массы решили использовать водный раствор аммиака, чтобы повысить таким образом содержание питательных веществ и получить комплексное Р-К-Н-удобрение.

Методика проведения экспериментов по получению Р-К-Н-удобрения из смеси коттрельного молока из накопителя и свежего коттрельного

молока заключалась в следующем. Заранее подготовили, усреднили и проанализировали достаточное количество коттрельного молока из накопителя с глубины 1 м и свежего коттрельного молока с соотношением Т:Ж = 1:1. Результаты анализа приведены в табл. 1, графы 4, 5.

К одной весовой части коттрельного молока из накопителя добавляли 0,8 весовых частей коттрельного молока текущего образования, 1,1 весовой части 56%-ой азотной кислоты при постоянном перемешивании на лабораторной мешалке со скоростью 600 об/мин при температуре 60-70°C в течение 2-х часов. Пульпу нейтрализовали концентрированным раствором аммиака до pH 6-7, высушивали во избежание потерь азота при 60°C, растирали, просеивали через сито 0,5 мм, анализировали. Результаты анализа приведены в табл. 3, схема 1.

Таблица 3. Результаты нейтрализации пульпы концентрированным раствором аммиака
(pH 6-7, температура – 60°C)

№ схемы	Анализ продукта в пересчете на сухое вещество											
	H ₂ O, %	Р желт., ppm	ортого-, поли-фосф. P ₂ O ₅ , %	Σ орто-, поли-, низш. P ₂ O ₅ , %	P ₂ O ₅ , % общ.	P ₂ O ₅ , общ., % крас.	P ₂ O ₅ , усв., % водораст.	P ₂ O ₅ , водораст., % водораст.	CaO водораст., %	CaO общ., %	N общ., %	
1	11,1	170	22,5	25,1	2,0	25,2	0,04	20,0	9,9	0,4	7,1	8,5
2	11,5	70	23,7	24,1	0,3	24,3	0,09	18,8	10,0	1,1	9,1	7,2
3	12,6	50	21,3	21,7	0,3	22,1	0,17	16,5	8,6	0,2	10,2	7,5
4	13,0	70	22,4	22,6	0,2	22,9	0,13	16,3	8,4	0,2	12,4	7,0
5	12,2	40	22,4	22,8	0,3	23,2	0,17	16,2	7,9	0,4	12,5	6,8

Для сокращения времени высушивания и снижения расхода раствора аммиака к окисленной азотной кислотой смеси добавили сначала 0,15, затем 0,3; 0,4; 0,6 весовых частей фосмуки при постоянном перемешивании и нагревании до 60-70°C в течение 2-х часов. Процесс протекал бурно, с активным газообразованием. Затем пульпу нейтрализовали до pH 6-7 раствором аммиака и высушивали при температуре 60°C. Результаты экспериментов приведены в табл. 3, схемы 2-5.

Наиболее оптимальным с точки зрения технологичности нейтрализованной реакционной массы оказался продукт, полученный по схеме 4. Его взяли за основу для набора статистических данных с образцами коттрельного молока, взятого с различной от поверхности накопителя глубины: 5, 15, 30, 50, 100 см. Результаты анализа проб коттрельного молока приведены в табл. 1,

графы 6-10, результаты экспериментов по получению Р-К-Н-удобрений на их основе – в табл. 4.

Анализ данных табл. 4 позволяет сделать вывод, что в этой серии экспериментов процесс окисления элементарного фосфора оказался неудовлетворительным. Все пробы имели характерный запах желтого фосфора, содержание его в образцах находилось в интервале 150-840 ppm. Видимо, отобранные в ноябре 2008 года пробы были неоднородны (коттрельное молоко из накопителя плохо усредняется) и часть азотной кислоты израсходована на окисление красного фосфора и низших фосфатов, содержащихся в нижних слоях накопителя.

Понадобилась корректировка расхода азотной кислоты. За основу в этой серии экспериментов была взята схема 4 табл. 3, количество азотной кислоты – 1,7; 1,6; 1,4; 1,3 весовых части от массы

коттрельного молока из накопителя. Результаты экспериментов сведены в табл. 5, схемы 1-4.

Анализ проделанной работы позволяет сделать вывод, что на основе смеси коттрельного молока из накопителя и коттрельного молока текущего образования возможно получение технологичного продукта с характеристиками, приведенными в табл. 5.

Целью следующего этапа исследований являлось получение Р-К-Н-удобрений только из коттрельного молока текущего образования, без добавления коттрельного молока из накопителя и изучение состава полученного продукта. Для эксперимента подготовлены усредненные пробы коттрельного молока, результаты их анализа приведены в табл. 1, графа 11. За основу в этой серии экспериментов взята предыдущая методика, но все коттрельное молоко – текущего образования и, учитывая большое содержание красного фосфора в исходном коттрельном молоке, опытным путем подбирали необходимое количество азотной кислоты. Все результаты исследований приведены в табл. 6.

Вывод: получен продукт с характеристиками, приемлемыми для комплексного удобрения. По содержанию усвояемого и водорастворимого P_2O_5 , общего и аммонийного азота он аналогичен продукту, полученному из смеси коттрельного молока из накопителя и коттрельного молока текущего образования (табл. 5), но ввиду значительного содержания элементарного красного фосфора в исходном коттрельном молоке содержание P_2O_5 общего и недоокисленных фосфатов значительно выше, чем в табл. 5.

Общий вывод по результатам экспериментов II и III этапов: для получения продукта, пригодного для использования в качестве удобрения, необходим жесткий контроль за содержанием элементарного фосфора в исходном коттрельном

молоке и корректировка расхода азотной кислоты по его результатам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Отчет ЛЕННИИГИПРОХИМА « Разработать и освоить технологию переработки коттрельного молока на гранулированные Р-К-удобрения на Новоджамбулском фосфорном заводе». Ленинград, 1983.
2. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Под ред. С. Д. Эвгеника и А.А. Бродского. Изд. «Химия», 1987.
3. Методики по анализу коттрельного молока. Методики разработаны зав. ХАС ВФ ЛЕННИИГИПРОХИМА Л. Н. Гордеевой и ст. н. с. Л. И. Устелемовой. Г. Тольятти, 1986.
4. Руководство по анализу в производстве фосфора, фосфорной кислоты и удобрений / Под ред. канд. хим. наук И. Б. Мойжес. Л.: Химия, 1973. Методика определения элементарного желтого фосфора фотоколориметрическим методом.

Резюме

Қоршаған ортага фосфор өндірісінің қалдықтарының негативті экологиялық жүктемесін тәмендету мен коттрелді сүттен күрделі тыңайтыш алу деректері келтірілген. Коттрелді сүтте мазмұндайтын фосфорды азот қышқылымен тотықтыру мүмкіндіктері зерттеліп, ағынды пайда болатын коттрелді сүтке жинақтағыштың 30 см теренділігінен алынған сынақты реакциялық қоспаға фосфорит ұнтағын енгізе түйісу температурасы мен уақыты анықталған. Реакциялық материалдардың тиімді катынастары және РКН-тыңайтышты алу процесінің зандаудықтары түрақталынған.

Summary

The article contains data about reduction of negative ecological influence of phosphorus production wastes on environment, particularly cottrell milk, with obtaining complex mineral fertilizer. The possibility of oxidizing phosphorus, which is contained in cottrell milk, by nitric acid with determination of temperature and time of contact at introduction of phosphate powder into reaction mix, which contains cottrell milk and sample taken at the depth of 30 cm from accumulators, is researched. The optimal proportions of reagents and kinetics of process on PNK-fertilizer production are established.

¹ЮКГУ им. М. Аuezова,

²ТОО «Kazpian Trajst»,

³ЖФ ТОО «Казфосфат»

Поступила 4.03.10г.