

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 425 (2017), 97 – 102

УДК [661.632:661.635]:631.8

**O.B. Dormeshkin,¹ G.S. Kenzhibayeva,² S.S. Shalataev,²
K.T. Zhantasov,² Sh.K. Shapalov,² D.M. Zhantasova²**

¹EE "Belarusian State Technological University", Republic of Belarus, Minsk s, Doctor of Technical Sciences;

²M.Auezov South-Kazakhstan State University, Shymkent
shermahan_1984@mail.ru

INVESTIGATION OF THE PROCESS OF HYDRAULIC CLASSIFICATION OF PHOSPHORUS SLIME TO OBTAIN THE PHOSPHORUS FOR THE PRODUCTION OF GLYPHOSATES

Abstract. At the phosphoric plants, at technological processing of phosphatic and siliceous raw materials in the ore thermal furnaces, at a stage of condensation of phosphorus the withdrawal in the form of slime containing on average up to 65% of elementary phosphorus, 25% of water and 10% of mineral substances is formed. For economic reasons, in order to avoid phosphorus losses, and especially on sanitary conditions to throw out them categorically it isn't admissible as sludges being oxidized in oxygen air form a large number smoking unhealthy to all live organism of oxide of phosphorus. In process of accumulation they are processed, and at long storage sludges "grow old", reduce a phosphorus exit. The analysis of references by training of sludges and to release of phosphorus from them shows that works were carried out on sludges with the content of phosphorus more than 30%. We, based on earlier provided data, have conducted researches on enrichment of poor phosphoric slime by cold washing at hydraulic classification and extraction of phosphorus from him. Applied pressure head capacity of 10 l to washing of the poor phosphoric slime used in researches., supplied with the crane, long funnels with a capacity of 0,6 and 1 l., connecting hoses other. As a result of the conducted researches it is revealed that reduction of speed of washing water / with leads less than 0,02 cm to reduction of losses of phosphorus with the washed dirt and to his enrichment from 20 to 30-35% of P₄; besides increase in volume of humidity of phosphorus-containing slime at washing is followed, under identical conditions, by increase in a specific consumption of water. These dependences of extraction of phosphorus from phosphoric slime from temperature have shown that temperature increase promotes increase in an exit of phosphorus up to 84%. Data of the analysis of the dry rest of the slime which is carried out on a raster electronic microscope of ISM 6390 LV (Japan) have shown that he contains (in %) phosphorus near – 23; zinc – 1,03; magnesium – 0,1; silicon – 1,2; calcium – 1,3; potassium – 0,1; aluminum – 0,3 and sodium 0,35. Proceeding from it it is possible to draw a conclusion that it can be carried to the enriched superphosphate containing minerals and are recommended for use as phosphorus-containing fertilizer.

Keywords: glyphosate, phosphorites, phosphorus, phosphorus slime, hydraulic classification, phosphorites, phosphorus

**О.Б. Дормешкин¹, Г.С. Кенжибаева², С.Ш. Шалатаев²,
К.Т. Жантасов², Ш.К. Шапалов², Д.М.Жантасова²**

¹УО «Белорусский государственный технологический университет», Республика Беларусь, г. Минск,
доктор технических наук;

²Южно-Казахстанский государственный университет имени М. Ауэзова, Шымкент

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРАВЛИЧЕСКОЙ КЛАССИФИКАЦИИ ФОСФОРНОГО ШЛАМА С ЦЕЛЬЮ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФОСФОРА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ГЛИФОСАТА

Аннотация. На фосфорных заводах, при технологическом переделе фосфатно-кремнистого сырья в руднотермических печах, на стадии конденсации фосфора образуется отход в виде шлама, содержащий в среднем до 65% элементарного фосфора, 25% воды и 10% минеральных веществ. По экономическим соображениям, во избежание потерь фосфора, и особенно по санитарным условиям, их выбрасывать категорически не допустимо так как шламы окисляясь в кислородном воздухе образуют большое количество дымящего вредного для здоровья всему живому организму оксида фосфора. По мере накопления их перерабатывают, и при долгом хранении шламы «стареют», снижают выход фосфора. Анализ литературных источников по образованию шламов и выделению из них фосфора показывает, что работы проводились на шламах с содержанием фосфора более 30%. Нами, основываясь на ранее приведенные сведения, проведены исследования по обогащению бедного фосфорного шлама путем холодной отмывки при гидравлической классификации и извлечении фосфора из него. Для отмывки бедного фосфорного шлама, используемого в исследованиях применяли напорную емкость объемом 10 л., снабженную краном, длительными воронками емкостью 0,6 и 1 л., соединительные шланги др. В результате проведенных исследований выявлено, что снижение скорости промывной воды менее 0,02 см/с приводит к уменьшению потерь фосфора с отмытой грязью и обогащению его с 20 до 30-35% P₄; кроме этого сопровождается увеличением объема влажности фосфорсодержащего шлама на промывку, при одинаковых условиях, повышением удельного расхода воды. Данные зависимости извлечения фосфора из фосфорного шлама от температуры показали, что повышение температуры способствует увеличению выхода фосфора до 84%. Данные анализа сухого остатка шлама, проведенного на растровом электронном микроскопе ISM 6390 LV (Япония) показали, что он содержит (в %) фосфора около – 23; цинка – 1,03; магния – 0,1; кремния – 1,2; кальция – 1,3; калия – 0,1; алюминия – 0,3 и натрия 0,35. Исходя из этого можно сделать вывод, что он может быть отнесен к обогащенному суперфосфату содержащему микроэлементами и рекомендуются к использованию как фосфорсодержащие удобрения.

Ключевые слова: глифосат, фосфорит, фосфор, фосфорный шлам, гидравлическая классификация, скорость промывки, сухой остаток.

Введение

Любые достижения научно-технического процесса в агротехнике и селекции могут дать ожидаемых результатов, если сельскохозяйственные культуры окажутся не защищенными от сорняков и вредителей. Наиболее эффективным методом защиты растений от болезней и сорняков является химический метод.

История применения химических методов борьбы с болезнями растений начинается с 1882 г., когда французский естествоиспытатель Пьер Миллярде открыл бордосскую жидкость, которая до настоящего времени не утратила своего значения. В истории имеются еще более ранние свидетельства об использовании различных веществ для защиты растений. Французский ученый Рильве де Сер в 1629 году предложил обеззараживать семена мочой, где активным веществом является аммиак, а в 1867 году фунгицидные свойства формальдегида открыл немецкий химик-органик Гофман Август Вильгельм. Только в конце XIX века формальдегид стали применять для обработки клубней картофеля и семян зерновых культур [1].

На основании анализа научных работ [2-11] выявлено, что одним из перспективных пестицидов является глифосат – препарат широкого спектра действия.

Глифосат, как один из представителей фунгицидов и пестицидов, используется также для обработки приствольных кругов и междурядий в садах и виноградниках.

На фосфорных заводах, при технологическом переделе фосфатно-кремнистого сырья в руднотермических печах на стадии конденсации фосфора образуется шлам, содержащий фосфорный минеральный остаток веществ. По экономическим и экологическим соображениям и особенно по санитарным условиям, шламы выбрасывать недопустимо. Поэтому по мере накопления и долгом хранении шламы «стареют», выход фосфора при их переработке на условие продукты. Среднее содержание фосфора в шламе составляет около 65% и до 10% минеральные части, хранящиеся под водой [12-15].

Анализ литературных источников [15-17] по образованию шламов и выделению из них фосфора показывает экспериментальные исследования, что проводились на шламах с содержанием фосфора более 30%. Нами, основываясь на ранее приведенные сведения, проведены исследования по обогащению бедного фосфорного шлама путем холодной отмывки в процессе гидравлической классификации и извлечении фосфора.

Экспериментальная часть

При переработке фосфорного шлама на элементарный фосфор, а затем на фосфорные кислоты в качестве «бедного» шлама использовался продукт осевший в сборниках фосфора башен «горячей» и «холодной» конденсации, образовавшийся при переработке фосфоритного агломерата из мелочи фосфоритов бассейна Каратау текущей поставки.

В длительную воронку емкостью 250 мг загружали 20% фосфорный шлам в количестве 338 гр, имеющего плотность 1, 755г/см³ и снизу подавали горячую воду, которая удаляла отмытую грязь с верхней части емкости.

В дальнейших исследованиях исходный шлам процеживали через сито с размером ячеек 1, 5х1, 5мм, где в надситевом слое фосфорсодержащего продукта обнаружены частички желтого фосфора янтарного цвета, в форме неправильных капелек, размером от 5 до 15мм.

Извлечение фосфора из фосфорного шлама производится в аппарате, представляющего собой барабан диаметром 100мм, длиной 100мм, качающийся на опорах-роликах. Качание барабана осуществляется вручную в обе стороны. Загрузка фосшлама в барабан производится через воронку, установленную на полый вал с торцевой стороны. Порционная загрузка составляет 0,02-0,025см³ (3-4кг). Для ведения технологического процесса разработан временный технологический регламент и инструкция, с учетом соблюдения правил техники безопасности.

Результаты и их обсуждение

Создание определенных условий при гидравлической классификации, т.е. скоростей, позволит повысить концентрацию фосфора в шламе, а затем из этого фосфора получить фосфорную и фосфористую кислоты.

Для отмывки фосфорного шлама, используемого в исследованиях применяли напорную емкость объемом 10 л, снабженную краном, длительные воронки емкости 0, 6 и 1 л., соединительные шланги другие приспособления.

Богатый шлам содержит (мольн. доли %): P₂O₅-71,4; Fe₂O₃ – 0, 17; Al₂O₃ – 0,08; Mg – 0,25; CaO – 18, 8; н. о. – 7,5; в то время как бедный шлам: P₂O₅ - 24, 3; Fe₂O₃ – 0, 2; Al₂O₃ – 0,9; Mg – 0,27; CaO – 35,5; н. о. – 24,7. Результаты исследований при различных скоростях процесса гидроотмывки, от 0, 001 до 0, 01 см/с, показан в таблице 1.

Отмывка шлама проведена с целью составления материального баланса, без процеживания исходного шлама от воды. В процессе отмывки минеральной части обнаружены твердые кусочки неправильной формы размером от 1 до 10мм.

Таблица 1 – Содержание продуктов при различных скоростях отмывки фосшлама

Скорость, см/с	Объем промывной воды в литрах	Концентрация P ₄ в % в исходном шламе	Концентрация P ₄ в % в воронке	Концентрация P ₄ в % в отмытой грязи	Объем шлама см ³
0,001	2	20,3	24,8	4,23	250
0,01	2	20,3	25,16	4,23	250

Анализ данных таблицы 1 показывает, что:

- снижение скорости промывной воды менее 0,02 см/с приводит к уменьшению потерь фосфора с отмытой грязью и обогащению его с 20 до 20-25% P₄;
- увеличение объема фосфорсодержащего шлама на промывку сопровождается, при одинаковых условиях, повышением удельного расхода воды.

Данные из которого извлечения фосфора из фосфорного шлама в зависимости от температуры показаны на рисунке 1, из которого видно, что повышение температуры способствует увеличению выхода фосфора из фосфорсодержащего шлама до 84%.

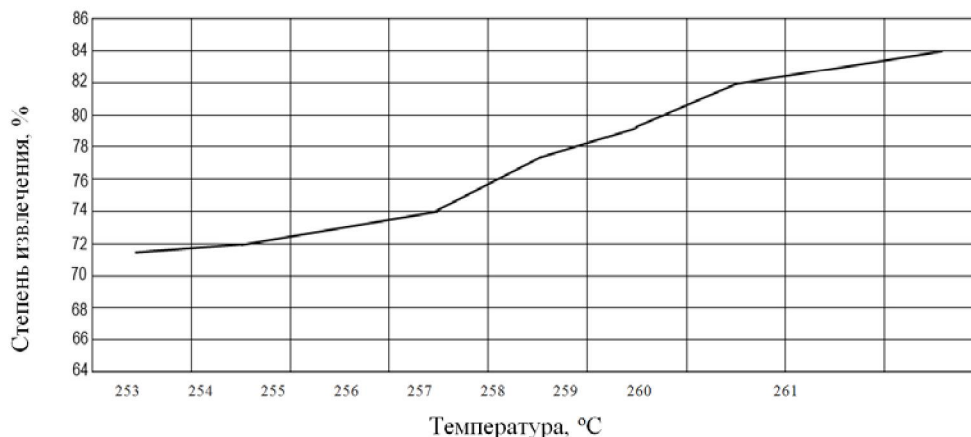


Рисунок 1 – Зависимость степени извлечения фосфора из шлама от температуры

Данные анализов усредненного химического состава продуктов – фосфорного шлама, шлака и фосфора приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Усредненный химический состав продуктов

Наименование	Содержание компонентов в %%						
	н. о	P ₂ O ₅	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F	P ₄
Шлам	42,2	18,5	16,8	2,6	2,3	0,94	12,6
Шлак	18,5	18,9	9,9	1,7	1,3	3,2	6
Фосфор	0,4	-	-	-	-	-	99,6

Данные анализа сухого остатка шлама приведенного по исследованиями на растровом электронном микроскопе ISM 6390 LV (Япония) на рисунке 2 показывают, что он содержит (в %) фосфора около – 23 и более; железа – 1,8; цинка – 1,03; магния – 0,1; кремния – 1,2; кальция – 1,3; калия – 0,1; алюминия – 0,3 и натрия 0,35. Исходя из этого можно сделать вывод, что он может быть отнесен к обогащенному суперфосфату, содержащему микроэлементы и рекомендуются к использованию как фосфорсодержащие удобрения.

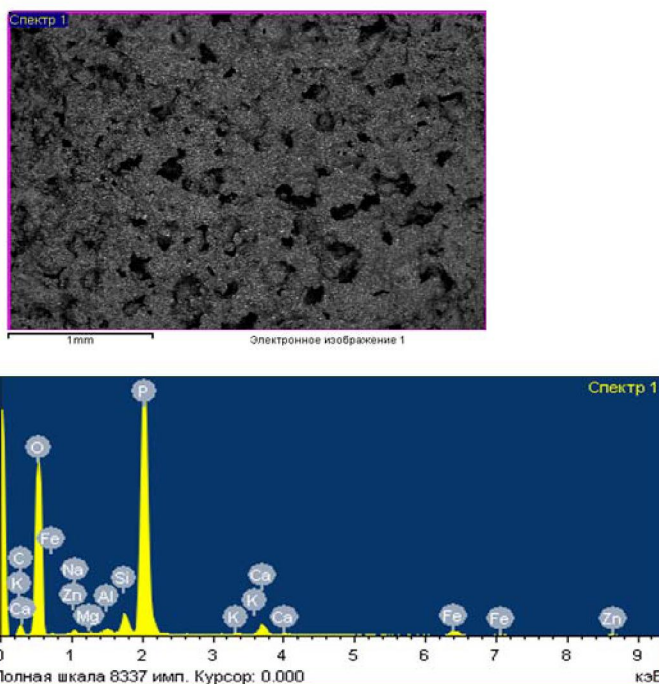


Рисунок 2 – Спектральный анализ элементарного состава сухого остатка фосфорного шлама

Выводы

Фосфорсодержащие шламы, образующиеся при электротермической и переработки фосфора также их агрегатную устойчивость следует рассматривать как совместные действия Ван-дер Вальсовских сил электрического взаимодействия электроповерхностного и адсорбционного натяжения, образующие на поверхности частиц шлама механо-энергетические барьеры ионов кальция, магния, фтора, хлора, серы, кремния, фосфора, натрия, частицы непрореагировавшего углерода, на основе металлургического кокса, графита и различных органических соединений других веществ.

На основании этого предложен гидроклассификационный метод разделения шлама при скоростях промывания холодной водой от 0,001 до 0,01 см/сек, с последующим извлечением фосфора в температурном интервале 250-260⁰С и конденсацией в башне, путем орошения холодной водой.

Выявлено, что в процессе отмывки фосфора водой содержание фосфора повышается в зависимости от скорости промывки на 10-15% от исходного содержания его в шламе.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Pat. US9433615 B2. Animal parasite-control method using insect growth regulators, W. Ecker, L. Hemsarh; publ. 06.09.2016.
- [2] Schonbrunn E. Eschenburg S. Shuttleworth WA, Schloss JV, Amrheini, N., Evans, JNS and Kabsch W. Interaction of the herbicide glyphosate with its target enzyme 5-enolpyruvylshikimate 3-phosphate synthase in atomic detail Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2001. – V.98.– P.1376-1380.
- [3] Пат. RU 2190329 С2. Гербицидные композиции, способ уничтожения или подавления сорняков или нежелательных растений / Р.Д.Бринкер, Д.Д. Сандбринк, О.С. Вайдман, Д.Р. Райт; опубл. 10.10.2002.
- [4] Пат. RU 2192131 С1. Гербицидная композиция / Усков А.М., Нестерова Л.М., Кочанова И.А.; опубл. 10.11.2002.
- [5] Пат. RU 2291619. Водные композиции гербицидного концентрата, способ снижения содержания поверхностно-активного компонента в водной композиции гербицидного концентрата, способ подавления роста ипомеи, твердая композиция гербицидного концентрата / К.К. Ксу, Р.Дж. Бринкер, В. Абрахам, Т.Л. Рейнолдс, Дж.А. Грэхэм; опубл. 23.03.2000.
- [6] Пат. RU 2174753 С2. Гербицидная композиция и способ контроля роста растений, Петрейсек П.Д., Силвермэн Ф. П., Уорриор П., Хеймэн Д.Ф., Цзюй Ч.; опубл. 20.10.2001.
- [7] Жантасов К.Т., Шалатаев С.Ш., Жантасов М.К., Калымбетов Г.Е. Исследования основ получения глифосата и его влияния на окружающую среду // Современные тенденции развития науки и технологий: сб. трудов по материалам IV Международный научно-практической конференции, Белград, Российская Федерация, 2015. – С.55-61
- [8] Pat. US5935905 A. Herbicidal composition, N. Mito; publ. 10.08.1999.
- [9] Pat. US5125958 A. Herbicidal triazolinones. K.M. Poss; publ. 30.06.1992.
- [10] Pat. US 6127318 A. Herbicidal composition, T. Sato, M. Kuchikata, Y. Yong-Man, K. S. Ceamal, J. L. Killmer; publ. 03.10.2000
- [11] Pat. US 6774087 B1. Liquid herbicide composition, K. Nakayama, C. Kamihara; publ. 10.08.2004
- [12] Нугманов А.А., Батыкаев Р.И., Шевченко В.А., Кенжебаев Н.А. Технология переработки бедных шламов на предприятиях по производству желтого фосфора. - Алматы: Поиск, 2006. - С. 9-13.
- [13] Нугманов А.А., Батыкаев Р.И., Кенжебаев Н.А. Предлагаемые разработки по комплексной технологии утилизации техногенных отходов образованных при производстве фосфора. – Алматы: Поиск, 2006-С.13-16.
- [14] Бродский А.А., Евдокимова Л.И., Лобачева М.П., Букколини Н.В. Использование бедных фосфоритов в технологии НРК-удобрений// Химическая промышленность. - 1999, №11(716). - С. 44.
- [15] Тлеуов А.С. Утилизация отходов предприятий фосфорной промышленности. Учебное пособие.- Шымкент: ЮКГУ им. М.Ауэзова, 2015. - 176 с.
- [16] Жантасов К.Т., Жантасов М.К., Алтыбаев Ж.М. Исследования по интенсификации фосфорного производства. Материалы МНПК«Химия в строительных материалов и материаловедение в XXI веке», - Шымкент, 2008.
- [17] Инновационный патент РК№18523. Способ агломерации фосфатно-кремнистой мелочи / Бишимбаев В.К, Жантасов К.Т., Ананьев Н.И., Молдабеков Ш.М., Франгулиди Л.Х., Барлыбаев М.Р., Жантасов М.К., Жилкибаев М.А., Алтыбаев Ж.М.; опубл. 15.06.2007, бюл. №6, 2007.

REFERENCES

- [1] Pat. US9433615 B2. Animal parasite-control method using insect growth regulators, W. Ecker, L. Hemsarh; publ. 9/6/2016.
- [2] Schonbrunn E. Eschenburg S. Shuttleworth WA, Schloss JV, Amrheini, N., Evans, JNS and Kabsch W. Interaction of the herbicide glyphosate with its target enzyme 5-enolpyruvylshikimate 3-phosphate synthase in atomic detail Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2001. – V.98. – P.1376-1380.
- [3] Stalemate. RU 2190329 C2. Herbicidal compositions, way of destruction or suppression of weeds or undesirable plants / R.D. Brinker, D.D. Sandbrink, O.S. Vaydman, D.R. Wright; опубл. 10/10/2002.

- [4] Stalemate. RU 2192131 C1. Herbicidal composition / Uskov of A.M., Nesterov L.M., Kochanov I.A.; опубл. 11/10/2002.
- [5] Stalemate. RU 2291619. Water compositions of a herbicidal concentrate, a way of decrease in maintenance of a surface-active component in water composition of a herbicidal concentrate, a way of suppression of growth of an ipomea, firm composition of a herbicidal concentrate / K.K. Ksu, R. J. Brinker, V. Abraham, T.L. Reynolds, J.A. Graham; опубл. 3/23/2000.
- [6] Stalemate. RU 2174753 C2. Herbicidal composition and way of control of growth of plants, Petreysek P.D., Silvermen F. P., Uorrior P., Heymen D. F., Ju Ch.; опубл. 10/20/2001.
- [7] Zhantsov K.T., Shalataev S. Sh., Zhantsov M.K., Kalymbetov G.E. Researches of bases of receiving glyphosate and its influence on the environment//Current trends of development of science and technologies: сб. works on materials IV International a scientific and practical conference, Belgrade, the Russian Federation, 2015. – Page 55-61
- [8] Pat. US5935905 A. Herbicidal composition, N. Mito; publ. 8/10/1999.
- [9] Pat. US5125958 A. Herbicidal triazolinones. K.M. Poss; publ. 6/30/1992.
- [10] Pat. US 6127318 A. Herbicidal composition, T. Sato, M. Kuchikata, Y. Yong-Man, K. S. Ceamal, J. L. Killmer; publ. 10/3/2000
- [11] Pat. US 6774087 B1. Liquid herbicide composition, K. Nakayama, C. Kamihara; publ. 8/10/2004
- [12] Nugmanov A.A., Batkayev R.I., Shevchenko V. A., Kenzhebeyev N.A. Technology of processing of poor sludges at the enterprises for production of yellow phosphorus. - Almaty: Search, 2006. - Page 9-13.
- [13] Nugmanov A.A., Batkayev R.I., Kenzhebeyev N.A. The offered developments on complex technology of utilization of the technogenic waste formed by production of phosphorus. – Almaty: Search, 2006-C.13-16.
- [14] Brodsky A.A., Evdokimova L.I., Lobacheva M. P., Bukkolini N.V. Use of poor phosphorites in technology of NPK fertilizers//Chemical industry. - 1999, No. 11(716). – P. 44.
- [15] Tleuov A. S. Recycling of the enterprises of the phosphoric industry. Manual. - Shymkent: M. Auezov SKSU, 2015. - 176 p.
- [16] Zhantsov K.T., Zhantsov M.K., Altybayev Zh.M. Researches on an intensification of phosphoric production. Materials of ISPC "Chemistry in Construction Materials and Materials Science in the 21st Century", - Shymkent, 2008.

**О.Б. Дормешкин¹, Г.С. Кенжибаева², С.Ш. Шалатаев²,
К.Т. Жантасов², Ш.Қ. Шапалов², Д.М.Жантасова²**

¹УО «Белоруссия мемлекеттік технологиялық университеті», Беларусь Республикасы, Минск қ.

²М.Ауезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университет, Шымкент
shermahan_1984@mail.ru

ГЛИФОСАТТЫ АЛУ МАҚСАТЫМЕН ФОСФОРДЫ ШЫҒАРЫП АЛУ ҮШІН ФОСФОР ШЛАМЫН ГИДРАВЛИКАЛЫҚ ЖІКТЕЛІМ ҮРДІСІН ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Фосфор зауыттарында, кенді термиялық пештерде фосфатты-кремнийлі шикізаттың технологиялық бөлігінде, фосфордың конценсациялану сатысында құрамында 65% дейін шлам, 25% су және 10% минералдық заттар бар шлам күйінде қалдықтар түзіледі.

Экономиялық жағынан, сондай-ақ фосфорды жоғалтпау мақсатында, әсіресе санитарлық шарттарға байланысты оларды тастауға мүлдем болмайды, себебі шламдар оттекті ауада тотыққанда барлық тірі ағзаларға зиян болып келетін түтенген фосфор оксидінің үлкен мөлшері түзеледі. Жиналуына қарай оларды қайта өңдейді, және ұзақ сақтау кезінде шламдар «қартаяды», фосфордың бөлінуі азаяды. Шламдардың түзілуі және олардан фосфордың бөлінуі бойынша әдеби сараптау қайта өңдеу жұмыстары құрамында 30% асапайтын фосфоры бар шламдармен жасалатынын көрсетті. Ертерек келтірілген көрсеткіштерге негізделіп, гидравликалық классификация және шламнан фосфорды бөліп алудағы шламдарды мұздай жуумен кедейленген фосфорлы шламды байыту бойынша бізбен зерттеулер жасалған.

Кедейленген шламдарды жуу кезінде кранмен, сыйымдылығы 0,6 және 1 л ұзартылған воронкалармен, байланыстырғыш шлангалармен т.б. жабдықталған сыйымдылығы 10 л ағымды сыйымдылық қолданылған.

Жасалған зерттелер нәтижесінде жуынды судың жылдамдығын 0,02 см/с төмен түсіру фосфордың лаймен жоғалуын және оның 20 дан 30-35% дейін Р₄ байытылуын; одан бөлек бірдей жағдайда, яғни судың үлестік шығынның көбеюімен жууға дымқылдық көлемінің ұлғаюын көрсетті. Фосфорды фосфорлы шламнан бөліп алудың температураға тәуелділігі көрсеткіштері температураның ұлғаюы фосфордың бөлінуін 84% дейін әкелетіні көрсетті. ISM 6390 LV (Жапония) электронлы растрлы микроскопта жасалған құрғақ шламның сараптау көрсеткіштері оның 23% фосфор; цинк – 1,03%; магний – 0,1%; кремний – 1,2%; кальций – 1,3%; калий – 0,1%; алюминий – 0,3% және натрий 0,35% құрайтыны көрсетілді. Бұдан қорыта келгенде, оны құрамында микроэлементтері бар суперфосфатқа жатқызуға және фосфорқұрамдам тыңайтқыштар ретінде пайдалануға болатынын тұжырым жасауға болады.

Тірек сөздер: глифосат, фосфорит, фосфор, фосфор шламы, гидравликалық жіктеу, шаю жылдамдылығы, кебу қалдық.