ПЕРЕРАБОТКА ШЛАМОВ ОЧИСТКИ ФТОР- И ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД С ПОЛУЧЕНИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ

Н. И. ВОРОБЬЕВ, О. Б. ДОРМЕШКИН, А. М. КОЗЛОВА

Одним из многотоннажных отходов в производстве фосфорных удобрений являются шламы, образующиеся при очистке сточных вод. Только для одного завода количество теряемого со шламом фосфора составляет от 4 до 6, фтора — от 13 до 14 тыс. т [1]. Таким образом, фторфосфатные шламы при их рациональном использовании могут явиться существенным источником фтора и фосфора. Однако низкое содержание в шламах основных ценных компонентов (фтора и фосфора), не превышающее 8—10 %, существенно усложняет задачу их переработки.

В связи с этим в настоящее время широко проводятся исследования, направленные на разработку новых способов очистки сточных вод, позволяющих одновременно с очисткой вод обеспечить решение проблемы утилизации образующихся шламов. Большой интерес в связи с этим представляют способы ступенчатой очистки сточных вод с раздельным осаждением компонентов в виде целевых продуктов — фторида и фосфатов кальция [2—9]. Суть их заключается в том, что при нейтрализации кислых фтор- и фосфорсодержащих вод соединениями кальция при pH=3—4 в осадок выпадает в основном фторид кальция, а при pH выше 4,5—5,0 происходит интенсивное осаждение фосфатов кальция и соединений кремния. По мнению большинства авторов, оптимальная величина pH на первой стадии должна составлять 3,0—3,5. При этом до 99 % фтора переходит в осадок, который предлагается использовать в цементной промышленности в качестве минерализатора процесса обжига клинкера [4] или для получения фтористых соединений путем его сернокислотного разложения [3].

Осадок, образующийся на второй стадии процесса, рекомендуется возвращать в основное производство с целью получения удобрений или удалять в виде конечного продукта — дикальцийфосфата. Причем при определенных параметрах процесса возможно образование на второй стадии обесфторенного фосфата кальция [2]. Однако фосфаты кальция начинают осаживаться уже при pH=2,1, а при pH=3,2 в твердую фазу переходит до 50 % P₂O₅ [5]. Как показали опытно-промышленные испытания, осадок, удаляемый на первой стадии, содержит до 4,2 % P₂O₅, 6,3 % SiO₂, а осадок, образующийся на второй стадии — до 14,0 % P₂O₅, 3,7 % F и 12,4 % SiO₂ [6]. Таким образом, регулированием только одного параметра процесса — величины pH — невозможно осуществить раздельное получение фтор- и фосфорсодержащих осадков.

Для очистки осадка фторида кальция от P₂O₅ рекомендуется производить дополнительную отмывку осадка растворами минеральных кислот (H₂SO₄, H₂SiF₆), кислыми стоками, горячей водой, растворами кремнефторида аммония [5, 7]. Остаточное содержание P₂O₅ в осадке после отмывки составляет 3—6 %. Кроме того, поддержание на первой стадии величины pH, равной 3—4, вызывает коррозию оборудования (со скоростью до 2 мм/год [5]) и требует установки антикоррозионной защиты основного оборудования. Указанные причины затрудняют освоение в промышленности данного способа.

Авторами совместно с сотрудниками Воскресенского филиала НИУИФ была разработана и внедрена на Гомельском химическом заводе двухстадийная схема очистки фтор- и фосфорсодержащих сточных вод с получением обогащенного фторфосфатного шлама, включающая нейтрализацию стоков на первой стадии соединениями кальция до pH=5,0—5,7 и донейтрализацию их на второй стадии до pH=8—9 [10]. Обогащенный фторфосфатный шлам, содержащий до 27 % P₂O₅ и 10 % F, выводится на первой стадии, а щелочная шламовая пульпа, образующаяся на второй стадии, возвращается на смешение с поступающими кислыми стоками с целью их частичной предварительной нейтрализации. Помимо получения обогащенного фторфосфатного шлама внедрение данной схемы позволило повысить степень очистки сточных вод, снизить расход нейтрализующих реагентов, улучшить процессы осветления и фильтрации.

Схема двухстадийной очистки с образованием обогащенного фторфосфатного шлама может быть реализована на базе существующего оборудования путем его переобвязки; так, затраты на реконструкцию составили всего 0,8 тыс. руб.

Обогащенный фторфосфатный шлам по содержанию P₂O₅ приближается к традиционному фосфатному сырью, что существенно облегчает задачу его дальнейшей переработки. Основная часть фосфора в обогащенном шламе находится в усвояемой форме, поэтому применять для переработки этих шламов концентрированные сильные минеральные кислоты нерационально. В то же время наличие в шламах до 10 % F не позволяет использовать шламы непосредственно в качестве фосфорсодержащего удобрения. Целесообразно было бы разработать способ переработки обогащенных шламов, обеспечивающий селективное извлечение только одного из содержащихся в шламе компонентов, а именно фосфора, с помощью экстрагентов без привлечения концентрированных минеральных кислот.

Проведенные исследования показали, что наиболее оптимальным является использование в качестве экстрагентов растворов аммонийных солей, образующихся при санитарной очистке отходящих газов сернокислотного производства аммиачным методом [11]. Обработка фторфосфатных шламов данными растворами обеспечивает достижение 90—96 %-ной степени извлечения P₂O₅ в жидкую фазу, в то время как до 98 % фтора, т. е. основная его часть, остается в твердой фазе. Последующая аммонизация, упарка и сушка жидкой фазы по существующей в отделении улавливания хвостовых газов технологии [12] позволяет получить удобрение, представляющее, по данным рентгенофазового анализа, смесь моноаммонийфосфата и сернокислого аммония.

Ниже представлены уравнения регрессии, адекватно описывающие зависимость состава продукта от параметров процесса разложения шлама:

$$Y_1 = 3,15 + 1,32x_1 - 0,092x_2 - 0,468x_3 + 0,389x_4 - 0,089x_1x_2 -$$

$$- 0,191x_3x_1 + 0,434x_1x_4 - 0,063x_2x_3 + 0,068x_3x_4 + 0,088x_1x_2x_3x_4$$

$$Y_2 = 2,19 + 0,543x_1 - 0,224x_2 + 1,182x_4 + 1,259x_1x_4 + 0,166x_1x_2x_3x_4$$

Характеристика получаемого удобрения

Массовое соотношение P ₂ O ₅ :KCl	Содержание в аммонизированной пульпе, % (масс.)			Содержание в готовом продукте, % (масс.), в пересчете на сухое вещество				
	N	P ₂ O ₅	S	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	S	F
1:1,50	13,41	12,89	12,21	14,06	13,51	13,50	12,80	0,71
1:1,25	13,96	13,21	11,13	14,82	14,02	12,86	11,81	0,60
1:4,00	13,05	13,35	11,62	13,70	14,02	13,41	12,20	0,65
1:1,00	12,54	13,65	12,46	14,10	15,00	10,30	13,90	0,90
1:2,50	12,16	12,76	11,15	12,10	12,70	16,00	11,10	0,81

где Y₁ — содержание P₂O₅ в продукте, %; Y₂ — содержание фтора в продукте, %; x₁ — соотношение шлам:раствор; x₂ — температура процесса, °C; x₃ и x₄ — содержание соответственно сульфата аммония и серной кислоты в растворе, %.

С целью получения комплексного NPK-удобрения аммонизированную пульпу после стадии упарки смешивали с хлоридом калия при различных соотношениях P₂O₅:KCl и высушивали. Из данных таблицы следует, что при соотношении P₂O₅:KCl, равном 1:(1,25—1,5), состав продукта соответствует составу сложно-смешанного удобрения марки 13:13:13, содержащего дополнительно до 13 % серы.

Проведенные на Гомельском химическом заводе полупромышленные испытания подтвердили возможность получения комплексного удобрения на основе отходов производства — обогащенных фторфосфатных шламов и растворов аммонийных солей, образующихся при санитарной очистке отходящих газов сернокислотного производства. Степень извлечения P₂O₅ из

шлама составила 91,6—93,5 %, полученное удобрение содержит до 48 % питательных веществ (с учетом серы), практически не гигроскопично (коэффициент гигроскопичности j<1).

Библиографический список

1. Пат. 3625648 США. 1971.
2. А. с. 1194860 СССР // Открытия. Изобретения. 1985. № 44. С. 119.
3. Пат. 3725265 США. 1973.
4. Гаевой С. Н., Мишин Н. И., Зайцев В. А. // Хим. пром. 1984. № 3. С. 163.
5. Гаевой С. Н., Мишин Н. И., Дергунова Л. Т., Васильева В. А. // Исследование по очистке сточных вод и переработке отходов при производстве фосфорсодержащих продуктов и удобрений. Л., 1983. С. 9 (Сб. научн. тр. ЛенНИИГипрохим).
6. Гаевой С. Н., Мишин Н. И., Паршин В. Н. // Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты: Научн.-техн. реф. сб. НИУИФ М.: НИИТЭХим, 1983. Вып. 2. С. 20.
7. Гаевой С. Н., Мишин Н. И., Дергунова Л. Г. // Химия и технология воды. 1984. № 1. С. 58.
8. Грачева Т. А., Денисов М. И., Ниязбеков Б. С. // Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты: Научн.-техн. реф. сб. НИУИФ. М.: НИИТЭХим, 1980. Вып. 6. С. 11.
9. Пат. 3551332 США. 1970.
10. Печковский В. В., Дормешкин О. Б., Воробьев Н. И. и др. // Хим. пром. 1987. № 3. С. 169.
11. А. с. 1141093 СССР // Открытия. Изобретения. 1985. № 7. С. 86.
12. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Л.: Химия, 1970.

УДК 66.074.32
66.094.22

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА В ОТХОДЯЩИХ ГАЗАХ УСТАНОВОК ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕНИТРАЦИИ ГРАФИТОМ

О. А. УСТИНОВ, Е. В. АБРАМИНА

При работе установок высокотемпературной (пламенной) денитрации азотокислых солей металлов образуется сбросной газ сложного состава, содержащий, % (об.): H₂ ≤ 7,7; CO ≤ 5,4; CH₄ ≤ 1,8; O₂ ≤ 0,2; CO₂ ≤ 7,7; N₂ ≤ 68; H₂O (г) ≤ 10; NO — 0,5—1,0; NO₂ ≤ 0,01 %. Для предотвращения загрязнения атмосферы оксидами азота необходимо установки денитрации оснащать системами газоочистки.

В газовых выбросах кроме перечисленных компонентов в некоторых случаях могут присутствовать сернистые соединения, пылевидный оксид металла, кислород воздуха [до 2 % (об.)] и т. д. В связи с этим метод каталитического восстановления оксидов азота для обезвреживания газа неприемлем [1]. Целесообразно использовать в данном случае способ восстановления оксидов азота до свободного азота отходами графита. Для снижения температуры процесса от 950—1000 до 650—800 °C и предотвращения образования СО было предложено пропитывать графит 5—17 %-ным раствором карбоната натрия [2]. При повышенной температуре ионы натрия взаимодействуют с атомами углерода, в результате чего снижается энергия активации реакции окисления графита оксидом азота.

В статье представлены результаты проверки способа восстановления NO графитом, пропитанным карбонатом натрия, и исследования кинетики этого процесса.

Эксперименты проводили на маломасштабной промышленной установке, в реактор которой поступал газ, отходящий от установки пламенной денитрации. После фильтрации через раскаленный слой графита и охлаждения в конденсаторе-холодильнике обезвреженный газ выбрасывался в атмосферу.

Реактор был изготовлен из стали 12X18H10T и имел следующие размеры: диаметр — 50 мм, длина — 1000 мм. Обогрев реактора осуществляли нихромовой электроспиралью. Температуру по длине реактора измеряли хромельалюмелевыми термометрами.

Внутри реактора между двумя слоями гранулированного кварца (каждый высотой 300—400 мм) располагался слой графита высотой 180 или 360 мм. Размер гранул кварца составлял — 5+15 мм, графита — — 1,2+2,5 и — 2,5+5,0 мм. При выбранном гранулометрическом составе графита и объемном расходе газа (0,92—3,11 м³/ч) реакция протекала в кинетической области.

Гранулированный графит пропитывали горячим вод-