

УДК 546.85  
МРНТИ 31.17.15

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВЕРОЯТНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ФОСФОРНО-КАЛИЙНОГО УДОБРЕНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ КОТТРЕЛЬНОГО МОЛОКА

А. ШОЛАК, А.Н. НУРЛЫБАЕВА, С.М. КАНТАРБАЕВА, Х.Р. САДИЕВА,  
Г.К. МАТНИЯЗОВА, Э.А. БАЙБАЗАРОВА

*Таразский государственный университет имени М.Х. Дулати*

**Аннотация:** В данной работе были получены соединения  $K_2CaP_2O_7$  и  $KCaP_3O_9$ . Проведена экспериментальная проверка полученных соотношений и показана термодинамическая вероятность образования двойных пиро- и метафосфатов из соединений, являющихся компонентами печного газа  $K_2O$ ,  $KPO_3$ ,  $CaO$ ,  $P_2O_5$ .

**Ключевые слова:** коттрельное молоко, шламонакопители, двуокись кремния, двойной пирофосфат калия-кальция, двойной метафосфат калия-кальция

## THERMODYNAMIC PROBABILITY OF FORMATION PHOSPHORUS-CALINAL FERTILIZER WHEN TREATING COTTER MILK

**Abstract:** In this work, the compounds  $K_2CaP_2O_7$  and  $KCaP_3O_9$  were obtained. Experimental verification of the obtained relations has been carried out and the thermodynamic probability of formation of double pyro- and metaphosphates from compounds, which are components of the  $K_2O$ ,  $KPO_3$ ,  $CaO$ , and  $P_2O_5$  furnace gas, has been shown.

**Keywords:** Cottrel milk, sludge collectors, silicon dioxide, double potassium calcium pyrophosphate, double potassium calcium metaphosphate

## КОТТРЕЛЬДІ СУТТІ ӨНДЕУ АРҚЫЛЫ ТҮЗІЛГЕН ФОСФОРЛЫ-КАЛИЙ ТЫҢАЙТҚЫШТЫҢ ТҮЗІЛУ ТЕРМОДИНАМИКАСЫНЫҢ ҰҚТИМАЛДЫЛЫҒЫ

**Аңдатпа:** Бұл жұмыста  $K_2CaP_2O_7$  және  $KCaP_3O_9$  қосылыстары синтезделген. Алынған қатынастарына тәжірибелік тексерулер жүргізілді және  $K_2O$ ,  $KPO_3$ ,  $CaO$ ,  $P_2O_5$  пештік газының компоненттері болып табылады, осы қоспадан қос пиро- және метафосфатты қосылыстардың термодинамикалық ықтималдығы анықталды.

**Түйінді сөздер:** Коттрельді сүт, шлам жинағыштар, кремний диоксиді, қос калий-кальций пирофосфаты, қос калий-кальций метафосфаты

Наиболее важной составной частью национальной экономики, где производится жизненно важная для общества продукция и сосредоточен огромный экономический потенциал, является агропромышленный комплекс. Развитие его в решающей мере определяет состояние всех отраслей экономики, уровень продовольственной безопасности государства и социально-экономическую обстановку в обществе [1].

В процессе развития промышленного производства одно из ведущих мест занимает проблема охраны окружающей среды и рациональное использование сырьевых ресурсов. Большое количество техногенных отходов создает технические и экологические проблемы их удаления и обезвреживания, приводит к значительным экологическим нагрузкам [1].

В процессе электротермического производства фосфора газовый поток, выходящий

из фосфорной печи, содержит значительные количества пыли. На 95-99% пыль осаждается в электрофильтрах и при гидроудалении пыли, формируя коттрельное «молоко», а остальное количество пыли, конденсируясь совместно с фосфором, принимает активное участие в образовании фосфорного шлама. Коттрельное молоко может частично использоваться в процессе шихто-подготовки, а дебаланс его совместно с фосфорсодержащим известковым шламом сбрасывается в специальные хранилища – шламонакопители. Осветленная часть молока коттрельного из шламоотстойников по мере отстаивания возвращается на повторное использование в отделение нейтрализации. Плотность молока коттрельного (1180-1260) г/см<sup>3</sup> (1,18 - 1,26) кг/м<sup>3</sup>). Выход молока коттрельного на тонну желтого фосфора 0,6 тонн.

Использование коттрельного молока для дальнейшей переработки на фосфорно-калийное удобрение (РК) обусловлено его химическим составом, в частности, содержанием в коттрельном молоке элементарного фосфора, калия и его окислов, других элементов.

Химический состав сырья и продуктов электротермической переработки представлен в таблице 1. В таблицу включены все элементы, содержание которых в одном из продуктов не ниже 0,1%. Содержание элементов: В – в агломерате, шлаке и коттрельной пыли ~ 0,01%. Мо и Ве в агломерате и пыли - 0,001 – 0,0001%. В пыли концентрируются не обнаруживаемые в агломерате Zn - до 1%, Se ~ до 0,001%. Остальные элементы отсутствуют. Расходные коэффициенты (расход на 1 т фосфора), взятые по данным, составили [2]:

- Агломерат – 11,5 т
- Кремнистое сырье – 0,9 т
- Кокс – 1,4 т
- Феррофосфор – 0,14 т
- Шлак – 9,45 т
- Коттрельная пыль – 0,15 т

Количество коттрельной пыли определено опытным путем по измерениям плотности и количества коттрельного молока. Так как для определения количества выпускаемого шлака не существует прямых методов измерения, то данные, приведенные в [3] по количеству шлака – 8,3 т, не коррелируются с количеством израсходованного сырья. Поэтому на основе данных по количеству исходного сырья и полученной коттрельной пыли расчетным путем (в основном по содержанию СаО) было уточнено количество шлака, которое составило 9,45 т. Распределение элементов при электротермической переработке агломерата на желтый фосфор в печах мощностью 80 МВА на НДФЗ представлено в таблице 1.

На данных таблицы 1 видно, что на 1 т получаемого фосфора расходуется 1,17 т Р<sub>4</sub> вносимого в печь с агломератом и кремнистым сырьем. Потери фосфора (без учета потерь со шлаком) составляет 12,4%. Потери со шлаком составляют 14,8-25,5% от выработанного фосфора.

По абсолютному значению потери фосфора по сравнению с данными [20] увеличились на 3%. Наибольшие потери – 7,4% происходят со шлаком, это связано с нарушением технологического режима, несвоевременной корректировкой состава шихты.

Так за весь анализируемый период среднее содержание Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> в шлаках составило 2,04%. Необходимо указать также на неучтенные потери в виде элементарного фосфора с

**Таблица 1 – Химический состав коттрельной пыли**

$\frac{P_2O_5}{P_4}$	$\frac{CaO}{Ca}$	$\frac{MgO}{Mg}$	$\frac{SiO_2}{Si}$	$\frac{Al_2O_3}{Al}$	$\frac{Fe_2O_3}{Fe}$	$\frac{K_2O}{K}$	$\frac{Na_2O}{Na}$
40,0	12,0	3,0	23,5	26,0	0,6	15,0	2,5
17,6	8,5	1,8	10,3	12,0	0,4	12,5	1,8
C	Mn	Cr	V	Ba	Pb	Ti	Cu
2,0	0,1	0,01	0,01	0,1	0,1	0,01	0,1

коттрельным молоком, достигающие 1-2%, которые не поддаются точному учету из-за невозможности измерений и виде  $P_2O_5$ , выбрасываемые сливом на свечу из-за отсутствия данных по регулярным измерениям.

Потери с коттрельным молоком в виде фосфора оказывают существенное влияние на процесс переработки коттрельного молока на НРК – удобрения, создавая дополнительно сложности при разработке технологии переработки.

Разработка методов управления процессом пылеобразования невозможна без сведений о механизме реакций, приводящих к образованию отдельных компонентов пыли в целом. В литературе отсутствуют сведения такого рода. До недавнего времени в литературе имелись лишь разрозненные и не всегда пол-

ные данные по составу пыли [4]. Результаты исследования фазового состава пыли, проведенного в лаборатории, и сопоставление их с данными, полученными ранее другими авторами, позволили достаточно надежно диагностировать фазовый состав пыли. Установлено, что пыль различных фосфорных заводов содержит одни и те же основные компоненты, меняется лишь соотношение между ними. Таковыми компонентами являются: двуокись кремния, двойной пирофосфат калия-кальция и двойной метафосфат калия-кальция.

Суммарное содержание этих компонентов в пыли достигается нередко 30% мас. Усредненный фазовый состав пыли различных фосфорных заводов приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Усредненный фазовый состав пыли

Фаза	Содержание, (% мас.)
SiO <sub>2</sub> (аморф.)	31
K <sub>2</sub> CaP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	20
KCaP <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	38
C	11
CaF <sub>2</sub>	
K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	
KCl	
Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
KCaPO <sub>4</sub>	

С целью изучения условий образования двойных пиро- и метафосфатов калия-кальция были проведены расчеты термодинамической вероятности образования названных солей из

соединений, являющихся компонентами печного газа – K<sub>2</sub>O, KPO<sub>3</sub>, CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [5].

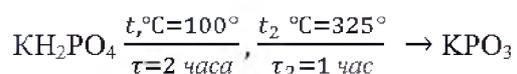
Результаты расчета приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Термодинамические характеристики реакций между компонентами печного газа

№ п/п	Реакция	ΔH 298°K ккал/моль	ΔG -298°K ккал/моль	ΔG 1773°K ккал/моль
1	$K_2O + CaO + P_2O_5 \rightarrow K_2CaP_2O_7$	-187,0	-185,0	-159
2	$2KPO_3 + CaO \rightarrow K_2CaP_2O_7$	-45,0	-44,7	43,0
3	$K_2O + 2CaO + 3P_2O_5 \rightarrow 2KCa(PO_3)_3$	-294,0	X*	-
4	$3KPO_3 + CaO \rightarrow KCa(PO_3)_3 + K_2O$	+66,0	+67,0	-
5	$KPO_3 + CaO + P_2O_5 \rightarrow KCa(PO_3)_3$	-76,0	-73,6	-

Таким образом термодинамически наиболее вероятными в печном процессе являются реакции образования двойного пирофосфата и двойного метафосфата из  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $P_2O_5$  (реакции 1 и 3). Реакции с участием  $HPO_3$  менее вероятны, а в отсутствии  $P_2O_5$  не реализуются.

В соответствии с результатами термодинамических расчетов был определен синтез названных двойных соединений. Предварительно был получен метафосфат калия путем нагревания  $KH_2PO_4$  двухстадийным методом:



При  $t=100^\circ C$  происходит удаление  $H_2O$ , затем тигель медленно охлаждали, после чего нагрев проводили до  $325^\circ C$ , выдерживая 1 час.

Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазовым диагностировали получение чистого  $KPO_3$  [6].

В соответствии с реакциями (2) и (5) таблицы 8 проводили синтез двойных пиро- и метафосфата калия-кальция методом сплавления  $KPO_3$  и  $CaCO_3$  при  $800^\circ C$ . Использование  $CaCO_3$  и  $CO_2$  обусловлено тем, что при  $800^\circ C$  происходит разложение его на  $CaO$  и  $CO_2$ , причем идет образование активной окиси кальция.

Таким образом показана термодинамическая вероятность образования двойных пиро- и метафосфатов из соединений, являющихся компонентами печного газа  $K_2O$ ,  $KPO_3$ ,  $CaO$ ,  $P_2O_5$ . Проведена экспериментальная проверка полученных соотношений, синтезированы соединения  $K_2CaP_2O_7$  и  $KCaP_3O_9$ . Сведений о физико-химических свойствах названных солей не обнаружено [7].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Программа по развитию агропромышленного комплекса в РК на 2013-2020 годы «Агробизнес-2020».
2. Батъкаев Р.И. Разработка технологии получения товарной продукции из техногенных отходов производства фосфора. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова. – Шымкент, 2010 г. – 64 с.
3. Шиманский К.А., Белов В.П., Ермаков В.Ф., Ершов В.А., Султанова И.Г., Харламова И.П. Изучение физико-химических свойств пыли, образующейся при электровозгонке фосфора. – М.: МГУ, 2004. – 570 с.
4. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Под ред. С.Д. Эвенчика и А.А. Бродского. – Изд. «Химия», 1987. – С. 36-38.
5. Методики по анализу коттрельного молока. Методики разработаны зав. ХАС ВФ ЛЕННИИГИПРОХИМА Л.Н. Гордеевой и ст. и.с. Л.И. Устелемовой. г. Тольятти, 1986 г. – 97 с.
6. Алдашов Б. Коттрельное молоко / Б. Алдашов, А. Лисица. – Алматы, 2007 г. – С. 80-120.
7. Окнина В.А. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных удобрений, кормовых фосфатов, комплексных удобрений / В.А. Окнина. – М.: Химия, 1975 г. – С. 57-89.