

УДК 662: 502.03:541.11

В.Е. Трушников

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕРМИЧЕСКИХ
ФОСФАТОВ ИЗ ОТХОДОВ МЕЛОЧИ ФОСФОРИТОВ
И ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ОПЫТНОГО
ПРОИЗВОДСТВА**

Анализируются полученные в результате опытных испытаний данные при получении термических фосфатов из отходов мелочи фосфоритов, являющихся отходами в производстве фосфора и хвостов обогащения Ковдорского ГОКа, содержащих не только апатит, но и магнийсодержащие минералы. Полученные удобрения содержат до 20 % P_2O_5 и до 11 % MgO , которые находятся в усвояемой растениями форме. Анализируется состав побочных продуктов, газовых выбросов при плавлении в электротермической печи, предложены способы их переработки. Отмечается преимущество использования окомкованного сырья по сравнению с мелкодисперсным.

Ключевые слова: фосфорные удобрения, плавленые магниевые фосфаты, электротермическая печь, лимонно-растворимые удобрения.

**V.E. Trushnikov
EXPERIMENTAL RESEARCHES OF
TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF
THERMIC PHOSPHATES MADE
FROM PHOSPHORITE GRIT WASTE
AND REJECT MATERIALS IN CON-
DITIONS OF PILOT PRODUCTION**

In this article the results of experiments are analyzed during production of thermic phosphates from phosphorite grit waste (which is the waste of phosphorus production) and reject materials of "Kovdorsky mining and processing combine". The waste contains apatite and magnesium materials. Obtained fertilizing agent contains up to 20% P_2O_5 and up to 11% MgO and is can be easily incepted by plants. Analyzed the contents of byproducts, gas emissions during fusion in electrothermic furnace and suggested methods of their conversion. Proved advantage of chunked raw material comparing to microdispersed.

Key words: phosphoric fertilizers, плавленые magnesian phosphates, the electro-thermal furnace, limonno-soluble fertilizers.

В производстве фосфорных удобрений ограниченность запасов месторождений фосфатного сырья ставит задачи увеличения объема выпуска новых типов фосфорных удобрений путем вовлечения в переработку отходов фосфатного сырья и фосфатного сырья с пониженным содержанием P_2O_5 с наличием примесей, которые в различной степени затрудняют переработку такого сырья кислотными методами или электротермическим способом для получения желтого фосфора. Фосфориты, содержащие около 23- 25 % P_2O_5 (данные завода) крупностью менее 10 мм, являются отходами и около 40 лет складировались в отвалы твердых отходов около фосфорного завода в Самарской области. Отвальные хвосты Ковдорского ГОКа содержат примерно 4 % P_2O_5 (около 26 % от содержащегося в исходном сырье P_2O_5) и около 28 % MgO (данные

комбината), которые складываются примерно такое же время. Общеизвестно, что магний является четвертым удобрительным компонентом после азота, фосфора и калия. Поэтому вовлечение этих сырьевых ресурсов довольно перспективно. Одним из перспективных направлений переработки такого фосфатного сырья является способ получения термических фосфатов, сущность которого заключается в разрушении неусвояемой растением кристаллической структуры минералов апатита при плавлении в процессе термического грева. В результате быстрого охлаждения расплава и образования мелких гранул подаваемой водой под давлением сохраняется аморфная стеклообразная структура, растворимая в 2 %-ном растворе лимонной кислоты и усвояемая растениями при внесении в почву. Одним из видов термических фосфатов являются плавные магниевые фосфаты, содержащие два удобрительных компонента: фосфор и магний. Минеральное сырье Ковдорского месторождения, крупнейшего источника фосфатного сырья, является наилучшим для производства плавных магниевых фосфатов, так как в нем в значительных количествах присутствуют как фосфор-, так и магнийсодержащие минералы. Вовлечение в производство имеющегося в минеральном сырье неиспользуемого магния позволит создать малоотходную технологию разработки месторождения. Один из основных продуктов Ковдорского ГОКа, апатитовый концентрат доставляется на химические предприятия в центральных районах страны, поэтому транспортировка отходов фосфоритов в обратном направлении вполне доступна.

Наиболее перспективным направлением в этом случае может быть по-

лучение плавных магниевых фосфатов путем смешения мелочи фосфоритов, хвостов магнитной сепарации и отвальных хвостов гравитации в определенных соотношениях. Поскольку производимые за рубежом плавные магниевые фосфаты содержат от 18 до 21 % P_2O_5 [1], наиболее перспективной представляется переработка отходов мелочи фосфоритов с отходами обогащения Ковдорского месторождения. Проведенные в данной работе исследования показали, что при смешении отходов мелочи фосфоритов с содержанием P_2O_5 от 23,38 до 24,19 % с хвостами магнитной сепарации наиболее целесообразно соотношение 55 : 45 соответственно (в шихте № 6 и № 7 содержание P_2O_5 в мелочи фосфоритов составляло 23,38 % и 24,19 % соответственно), если содержание P_2O_5 в мелочи фосфоритов составляет 24,20 % и более становится целесообразным использование отвальных хвостов гравитации в соотношении мелочь фосфоритов: отвальные хвосты гравитации как 70: 30 (в шихте № 8 и № 9 содержание P_2O_5 в мелочи фосфоритов составляло 24,20 % и 25,15 % соответственно). Химический состав шихт № 6- № 9 представлен в таблице. Ковдорский апатитовый концентрат (№ 1), хвосты магнитной сепарации (№ 2), отвальные хвосты гравитации (№3).

Исследования термических превращений материалов в данной работе проводилось на дериватографе Q-1500 D системы Ф. Паулик- И. Паулик- Л. Эрдей, скорость нагрева 10 градусов в минуту, навеска массой 1000 мг с шихтами № 7- 10.

Рентгенофазовые исследования проводились методом порошков на дифрактометре «Дрон- 10» со счетчиком Гейгера при медном фильтрованном излучении. Съемка велась в

**Химический состав исследуемого сырья, %
(без учета содержания бадделеита и прочих)**

Сырье	P ₂ O ₅	MgO	CaO	SiO ₂	CO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	S	F
№ 1	37,50	3,22	50,50	2,29	2,59	0,95	0,61	0,21	0,12	0,04	0,86
№ 2	11,90	17,61	27,83	19,94	8,56	2,80	4,85	0,34	1,03	0,07	0,23
№ 3	3,64	28,31	18,24	23,76	10,08	3,71	5,06	0,58	1,94	0,08	0,18
№ 4	23,38	1,53	36,90	24,60	4,67	1,62	1,98	0,78	0,73	0,05	2,32
№ 5	25,15	1,04	39,14	20,00	4,38	2,25	2,24	0,72	0,59	0,04	2,41
№ 6	18,21	8,77	32,81	22,40	6,42	2,15	3,27	0,58	0,46	0,06	1,36
№ 7	18,66	8,46	33,42	21,14	6,34	2,33	3,34	0,56	0,44	0,06	1,39
№ 8	18,03	9,33	32,07	22,74	6,20	2,47	3,00	0,71	0,98	0,05	1,71
№ 9	18,70	9,52	32,87	21,13	6,09	2,69	3,09	0,69	0,94	0,05	1,74

области углов 2 Θ от 3 до 70 градусов, скорость счетчика составляла 0,033 об/с.

Проведенные исследования при плавлении показали, что на рентгенограмме исчезает пик доломита 2,89 Е. Этому процессу соответствует очень резкое изменение скорости потери массы на кривой ДТГ. Согласно кривой ТГ в интервале температур 1033-1073 К разложение карбонатов протекает наиболее интенсивно и в газовую фазу выделяется около 35 % CO₂. Кальцитовая составляющая доломита и кальцит диссоциируют многоступенчато. Основной эндотермический эффект с минимумом при температуре 1141 К становится широким и раздвоенным. На этом этапе в газовую фазу выделяется еще около 60% CO₂. К этому моменту потеря массы образца составляет 12,3 %, а степень декарбонизации равна 96 %. Данные рентгеноструктурного анализа подтверждают наличие кальцита при нагревании до температуры 1173 К, рефлекс 3,02 Е, характерный для кальцита, исчезает лишь при 1223 К. В составе продуктов термического нагрева шихты № 8 при температуре 1223 К присутствуют гидроксилapatит, силикат кальция состава Ca₂SiO₄, оксиды кальция и магния, форстерит и

флогопит. Образовавшиеся при диссоциации кальцита и доломита оксиды кальция взаимодействуют с форстеритом, образуя в качестве первичных продуктов кальциево-магниевые силикаты CaMgSiO₄ и Ca₃Mg(SiO₄)₂

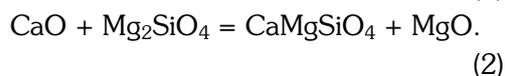
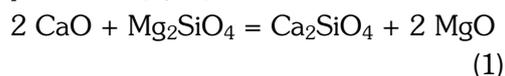
На рентгенограмме исчезают пики, характеризующие наличие оксида кальция (2,40 Е, 1,70 Е) и форстерита (2,46 Е). Избыток оксида магния остается в виде пиков (2,106 Е, 1,485 Е). При дальнейшем повышении температуры происходит взаимодействие апатита с образующимися силикатами, очевидно, продуктами реакции являются твердые растворы силикофосфатов, которые при плавлении диссоциируют на более простые составляющие, так как идентифицировать фазы этих твердых растворов не удалось. Из пробы был выделен нерастворимый в 2 %-ной лимонной кислоте остаток, который составил 5,8 % от взятой навески. Как показал рентгеноструктурный анализ в остатке присутствуют гидроксилapatит, фторсиликат алюминия и оксид магния. Присутствие оксида магния в нерастворимом в 2 %-ной лимонной кислоте остатке объясняется тем, что активность MgO уменьшается с повышением температуры прокаливания. При нагревании выше

температуры 773 К оксид магния кристаллизуется, становится очень твердым и приобретает кислото- и водостойкость.

В результате плавления шихты № 8 получено удобрение, содержащее 19,9 % P_2O_5 , 9,4 % MgO , 36,0 % CaO , 23,6 % SiO_2 , 0,41 % F.

Полученный плавный магниевый фосфат практически не отличается от теоретически расчетных удобрений с установленными оптимальными мольными соотношениями и степенью перехода в усвояемую лимонно-растворимую форму.

Оксид магния, присутствующий в нерастворимом остатке, образуется в результате того, что образующийся при декарбонизации оксид кальция вытесняет MgO из его соединений по реакциям (1, 2)



С целью уменьшения содержания оксида магния в нерастворимом остатке в фосфатно-магниевое сырье из отходов мелочи фосфоритов и хвостов обогащения необходимо вводить кварцит для связывания образующегося оксида кальция по реакции (3)



Исследования проводили в крупнолабораторной однофазной электротермической печи мощностью 200 КВА, закрытой герметично крышкой с трубой диаметром 50,8 мм для выхода газов, высотой 5 м и имеющей узел заковки расплава, которая находится на территории лабораторного корпуса научно-исследовательского института «Волгапромэкология» (г. Тольятти). В печи поддерживали давление 10-30 мм водяного столба с помощью воздуха,

который подавался в печь для окисления фосфора, частично восстанавливаемого углеродом электрода, так как при использовании инертной среды (азота) в отходящих газах содержание элементарного фосфора составляло 4,7- 9,3 мг/м³, при подаче воздуха в отходящих газах элементарного фосфора обнаружено не было. Диаметр и высота рабочей камеры печи имеют размеры соответственно 450 и 430 мм. Подина и боковые стенки рабочей камеры выложены угольными блоками. Рабочую камеру заполняли шихтой на 40- 50 %. Шихта подавалась в печь из бункера по двум симметричным течкам.

Основные электрические параметры плавов при получении плавных магниевых фосфатов и величина коэффициента (С), характеризующего связь электротехнических параметров процесса по уравнению А.С. Микулинского [2] описываются примерно теми же соотношениями, что и процесс получения желтого фосфора (4):

$$U_n = C \cdot P_n^{0,33}, \quad (4)$$

где U_n – полезное напряжение, В, P_n – полезная мощность, кВА.

Коэффициент С колеблется в пределах 0,83- 0,94 при среднем токе в электроде около 1660 А и среднее напряжение 40,4 В.

При ведении процесса замеряли температуру расплава в ванне и под крышкой печи, обеспечивали наличие гарнисажа на боковых стенках, используя охлаждение водой с внешней стороны. Температуру расплава определяли термопарой ВР 20/5, подключенной к прибору КСП- 4, установленную в селлитовый стержень с графитовым наконечником- пробкой. Замер температуры расплавов в ванне печи показал, что у боковых стенок темпера-

тура достигала 1533-1563 К, под электродом составляла 1753-1873К, на расстоянии 50 мм от электрода-1673-1763 К. Анализ параметров процесса показал, что более высокая температура расплава соответствует режиму с более высокой токовой нагрузкой, которая изменялась от 1300 до 2500 А.

При температуре вблизи стенок около 1533- 1553 К на боковых стенках образуется гарнисаж. Осмотр футеровки после тридцати плавов показал, что боковые стенки не подверглись химической коррозии от расплава, содержащего 18-19 % P_2O_5 , что позволяет сделать вывод о необходимости охлаждения не только подины печи, но и боковых стенок, для создания гарнисажной защиты при производстве плавов магневых фосфатов в электротермических печах большой мощности.

Анализ готового продукта на содержание в нем P_2O_5 и MgO в лимонно-растворимой форме показал явное преимущество закалки расплава водой, подаваемой под давлением от 0,4 до 0,8 МПа, в количестве 15- 20 м³ на 1 тонну расплава, при этом степень перехода в лимонно-растворимую форму составляла для P_2O_5 96-99 % при его общем содержании 19,0- 20,0 %, для MgO 92- 98 % при его общем содержании 9,0- 10,0 % и для SiO_2 76- 80 % при его общем содержании 21,0- 23,0 %.

Анализ проб отобранной пыли показал, что при плавании мелкодисперсной шихты из отходов мелочи фосфоритов и хвостов обогащения в отходящих газах содержится 3,2-5,0 г/м³. В процессе плавки мелкодисперсного сырья происходит сводообразование, образующаяся «корка» препятствует выходу газов сквозь шихту, газы удаляются в основном в узком пространстве вокруг электрода, их скорость

возрастает и количество уносимой пыли увеличивается. В результате нагревание мелкодисперсной шихты происходит медленнее.

При плавании окатышей содержание пыли в отходящих газах составляет 0,25-0,31 г/м³. Однако получаемые при обогащении хвосты имеют крупность в основном около 0,074 мм, поэтому не требует дополнительной технологической операции доизмельчения. Поскольку фосфатно-магниевое сырье из отходов мелочи фосфоритов и хвостов обогащения на 55 % или 70 % состоит из отходов мелочи фосфоритов крупностью от 0 до 10 мм, дополнительная операция доизмельчения также нецелесообразна, так как куски крупностью более 3 мм составляют в среднем около 82%. Фракция <3 мм является ядром формирования гранул при окомковании с подачей фракции -0,074 мм.

Используемое жидкое стекло для повышения степени перехода основных удобрильных компонентов в усвояемую растениями форму при введении в шихту также выполняет роль связующей добавки, поскольку силикаты натрия с повышенным содержанием кремнезема, в результате их полимеризации, способствуют окомкованию мелких фракций.

Рассмотренная ранее в опытах фосфорная кислота также способствует окомкованию мелких фракций. Физико-химические исследования системы $MgO- H_3PO_4$ показало, что для оптимальной скорости отвердения объекта наиболее эффективная связующая композиция шихты представляет собой трехводный фосфат $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$. В связи с присутствием карбонатов магния и их взаимодействием с фосфорной кислотой образование соединений $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ также способствует окомкованию шихты. При плавании шихты из

отходов мелочи фосфоритов и хвостов обогащения с добавлением жидкого стекла (5 % в пересчете на SiO_2) анализ проб отобранной пыли показал, что в отходящих газах содержится 2,0- 2,9 г/м³ пыли.

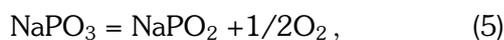
Опыты по плавлению шихт из окомкованного сырья из отходов мелочи фосфоритов и хвостов обогащения с добавлением жидкого стекла (5 % в пересчете на SiO_2) осуществляли при одинаковых параметрах, ток на электроде держали на уровне около 1250 А. Для полного сравнения в качестве мелкодисперсной шихты крупностью менее 0,2 мм (класс 0,074 мм составлял 62 %) использовали шихту из размолотой окомкованной шихты с добавлением связующего аналогичного химического состава, чтобы влияние связующих добавок было одинаковым. Расплавленную шихту доводили до температуры 1743 К. Шихта из окомкованной шихты достигала этой температуры на 4- 6 минут быстрее, чем из мелкодисперсного сырья, что вызвано увеличением скорости отходящих газов и снижением скорости нагрева поступающей в зону расплава верхних слоев шихты.

Пыль, удаляемая вместе с отходящими газами при плавлении, имеет следующий химический состав (масс., %): P_2O_5 - 23,31- 23,70; SiO_2 - 8,36 - 8,64; CaO - 29,60- 29,89; MgO - 8,14- 8,66; Na_2O - 2,18- 2,49; K_2O - 2,16- 2,30.

Повышенное содержание в пыли P_2O_5 , Na_2O и K_2O однозначно можно объяснить летучестью и последующей конденсацией щелочных метафосфатов.

Находящиеся в сырье щелочные соединения, в виде алюмосиликатов, могут переходить в газовую фазу в виде метафосфатов или элементарном виде в зависимости от наличия в

реакционной зоне восстанавливающих компонентов. Это подтверждается результатами изучения газовой фазы. Исследование состава газовой фазы над расплавом проведено на масс-спектро-метре МС- 1301 при температуре 1703 К. В масс-спектре газа появлялись ионные токи NaPO_2 , NaPO_3 , KPO_2 , KPO_3 . Фосфаты щелочей представлены в виде метафосфатов. Изменение соотношения между NaPO_3 и NaPO_2 , как указано в работе [3], происходит за счет изменения давления кислорода, согласно равновесию (5, 6):

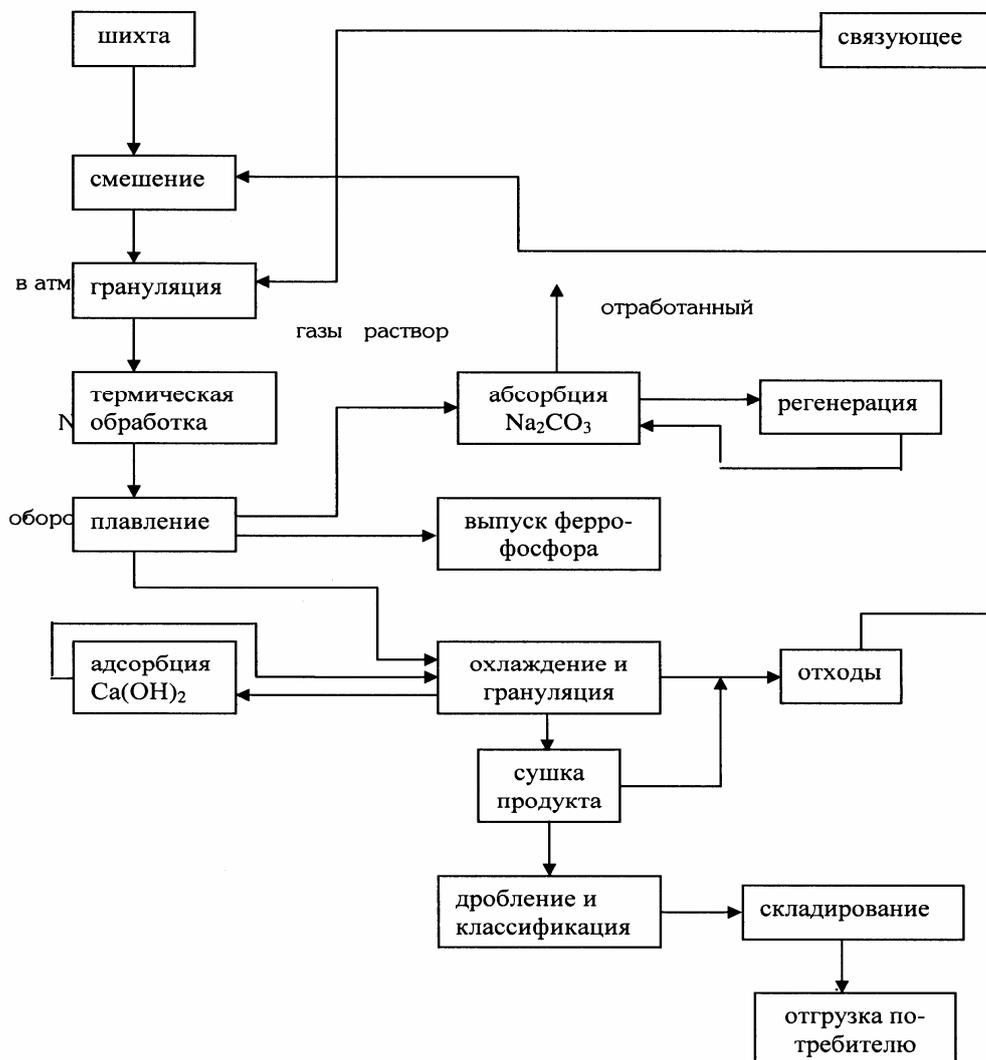


$$K_p = \frac{P(\text{NaPO}_2)}{P(\text{NaPO}_3)} \cdot P(\text{O}_2)^{1/2}. \quad (6)$$

Результаты анализов проб отходящих газов свидетельствуют о наличии в них оксидов фосфора до 386 мг/м³, фосфина до 3,5 мг/м³, соединений фтора, в основном в виде HF и SiF_4 , до 5,9 мг/м³. Поскольку отходящие газы контактируют с воздухом на выходе из трубы, вследствие чего элементарного фосфора обнаружено не было.

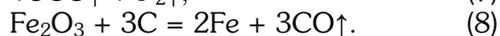
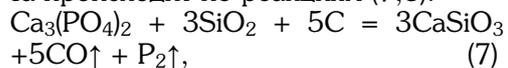
Расход электрода при получении 1 тонны плавных магниевых фосфатов составляет 6,7- 7,3 кг.

При плавлении шихты в электро-термической печи происходит частичное восстановление фосфора углеродом электрода. В результате проведения опытных плавов установлено, что при плавлении теряется до 0,38 % P_2O_5 шихты. В шихте содержится 3,0- 3,3 % железа в пересчете на Fe_2O_3 . Оксиды железа также восстанавливаются углеродом электрода и на 1 тонну термических фосфатов получается 7,5-8,0 кг побочного продукта- феррофосфора, который содержит 81,93- 82,40 % Fe, 15,67- 16,10 % P₄ и до 0,15- 0,17% Si. Часть содержащегося в шихте циркония также переходит в феррофосфор.



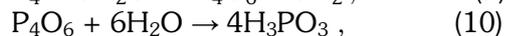
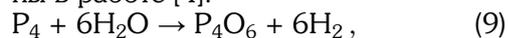
Принципиальная технологическая получения плавных магневых фосфатов из отходов мелочи фосфоритов и хвостов обогащения

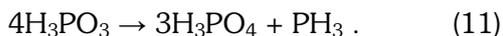
Восстановление фосфора и железа происходит по реакциям (7,8):



Таким образом, часть восстанавливаемого элементарного фосфора связывается с железом в феррофосфор, оставшаяся часть получающегося элементарного фосфора удаляется в га-

зовую фазу и окисляется кислородом воздуха до оксидов, в основном в виде пентаоксида P_2O_5 . Некоторая часть элементарного фосфора реагирует с имеющимися парами воды с образованием фосфина, по реакциям (9-11), которые были проанализированы в работе [4]:



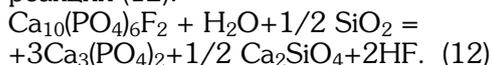


В процессе плавления наблюдается также выделение в газовую фазу фтора. Механизм обесфторивания следующий.

Фторапатит без примесей разлагается только в условиях вакуума при температуре более 1950 К с выделением в газовую фазу POF_3 , в инертной и окислительной атмосфере фторапатит не разлагается вплоть до температуры 2000 К.

В присутствии паров воды разложение фторапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ начинается с температуры 1653 К. Ионы OH^- замещают фтор в кристаллической решетке фторапатита, в результате образуется гидроксилапатит. Ионы H^+ образуют с вытесненным фтором соединение HF . Присутствие водяных паров снижает температуру начала разложения фторапатита, при этом скорость этого процесса возрастает с увеличением давления паров воды.

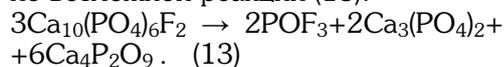
Наличие в шихте SiO_2 заметно снижает температуру обесфторивания, при температуре 1453 К степень обесфторивания составляет 27,1 %. В присутствии паров воды обесфторивание, сопровождающееся образованием фтористого водорода, возможно уже при температуре 1053 К и при 1453 К составляет 90 % [5], по реакции (12):



О существенном влиянии SiO_2 и ZrO_2 на термическую устойчивость фторапатита указывается в работе [6]. Однако эти исследования проводились с синтезированным фторапатитом не содержащим примесей, ZrO_2 добавляли от 5,9 до 22,5 %, SiO_2 – от 35,1 до 21,9 %.

Анализ сырья Ковдорского месторождения показал, что ZrO_2 находится в продуктах в небольших количествах.

В данной работе в шихту, состоящую из отходов мелочи фосфоритов и хвостов обогащения (см. шихты № 6- 9), содержащую от 21 до 23 % SiO_2 , добавку ZrO_2 осуществляли в количествах, чтобы содержание ZrO_2 колебалось от 0 до 2,5%. Термическую обработку исследуемых составов шихт проводили в высокотемпературной лабораторной печи при давлении 14- 20 Па. Состав газообразных продуктов, образующихся при нагревании, исследовали также масс-спектрометрически. В присутствии ZrO_2 обесфторивание осуществляется по возможной реакции (13):



Диоксид циркония (ZrO_2), очевидно, выполняет роль катализатора и способствует активации атомов и молекул кислорода в реакции образования оксифторида фосфора (POF_3).

Таким образом, при совместном присутствии в шихте для производства плавных магниевых фосфатов SiO_2 и ZrO_2 , кроме обесфторивания при температуре выше 1673 К наблюдается и частичное удаление P_2O_5 , поэтому при производстве термических фосфатов необходимо стремиться к уменьшению содержания ZrO_2 в шихте.

Анализ проб воды для охлаждения и грануляции расплава показали, что в ней содержится оксидов фосфора, в пересчете на P_2O_5 до 1,46 мг/л, фтора в виде HF до 2,5 мг/л, поэтому при закрытом оборотном водоснабжении ожидается их накопление и возникает необходимость применения технологической стадии водоподготовки.

Учитывая опыт испытаний в крупнолабораторной электротермической печи мощностью 200 КВА исследования в данной работе были продолжены на опытной печи мощностью 1,47

МВА, которая находится в опытном цехе фосфорного завода (г. Тольятти). Эта печь предназначалась для проведения испытаний по электровозгонке фосфора. Для осуществления процесса получения плавных магниевых фосфатов была осуществлена ее реконструкция. Для достижения быстрого охлаждения выпускаемого расплава из печи на шлаковой летке была смонтирована система водяного охлаждения, с подачей воды под давлением 0,6 МПа с расходом 12-14 м³ на 1 тонну расплава. Такой режим подачи воды позволил получить гранулы аморфной стекловидной структуры, которая растворяется в 2 % - ном растворе лимонной кислоты, так как в результате быстрого охлаждения кристаллическая структура, которая не растворима в указанном растворе лимонной кислоты не успевает сформироваться. Гранулы размером 0-3 мм составляли с средним 82 %.

Расход электрической энергии составил в среднем 930- 980 КВА на 1 тонну плавных магниевых фосфатов.

Расход электродов составил 5,1-5,7 кг на 1 тонну плавных магниевых фосфатов, что несколько меньше, чем при плавлении в крупнолабораторной электротермической печи мощностью 200 КВА, что объясняется более коротким временем нагрева расплава до температуры 1723 К. Анализ оптимальных показателей работы электротермических печей при получении 1 тонны плавных магниевых фосфатов в Японии показывает, что для электротермических печей мощностью 3,0-7,0 МВА расход электрической энергии составляет 850- 900 КВА и расход электрода 3,0- 5,0 кг [1], что, очевидно, позволит выйти на эти показатели при эксплуатации электротермических печей большей мощности.

В результате, после проведенных испытаний, была разработана принципиальная технологическая схема промышленного производства плавных магниевых фосфатов из отходов мелочи фосфоритов и хвостов обогащения (рисунок), выданы исходные данные для проектирования оборудования.

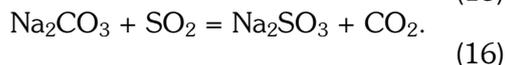
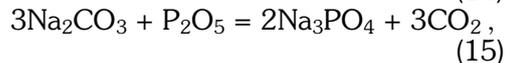
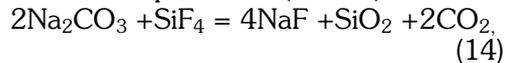
Отходы мелочи фосфоритов крупностью до 10 мм разделяют на фракции 0-3 мм и 3-10 мм. Поскольку статистический анализ показал, что фракция 0- 3 мм составляет около 20 %, ее добавляют к хвостам магнитной сепарации, которые имеют влажность не более 3 % , в количестве 25 % от их массы и направляют на окомкование на гранулятор, на который подается жидкое стекло, в количестве 4,5% в пересчете на SiO₂. Для рассматриваемого сырья в результате исследований были выбраны следующие показатели: окомкование осуществляется на тарельчатом грануляторе с углом наклона 46- 48 градусов и частотой вращения 18 об/мин. Полученное окомкованное сырье, после сушки в бункере отходящими газами в результате высыхания и полимеризации жидкого стекла, достигает требуемой прочности и перед поступлением в печь смешивается с фракцией фосфорита 3- 10 мм в соотношении окомкованное сырье : фосфорит как 56 : 44, что обеспечивает получение плавного магниевого фосфата с содержанием 19- 20 % P₂O₅ .

Проведенные исследования на опытной электротермической печи 1,47 МВА показали, что в отходящих газах содержание пыли составляет 2,5- 3,2 г/м³, Поскольку площадь поверхности рабочего пространства значительно больше, чем в крупнолабораторной, если учитывать образование пыли с единицы поверхности, то эти данные примерно одинаковы для обеих печей. Содержание пыли и ее химический состав примерно соот-

ветствует данным, полученным при работе на крупнолабораторной электротермической печи 200 КВА. Пыль образуется за счет механического уноса мелкодисперсных частиц, а также за счет восстановления щелочных металлов, которые при повышении температуры окисляются до соответствующих окислов, уносимых печным газом и конденсирующихся (при снижении температуры) с образованием мелкодисперсных частиц пыли. Кроме того, одной из причин пылеобразования является также испарение и восстановление кремнезема, образование четырехфтористого кремния и выделение других летучих компонентов из расплава. Очистка печного газа от пыли осуществляется с помощью электрофильтров. На выходе с электрофильтра образовавшиеся газовые выбросы по технологической схеме предлагается нейтрализовать 10 %-ным раствором Na_2CO_3 .

Опытные плавки на опытной печи мощностью 1,47 МВА показали, что при получении плавящихся магневых фосфатов из отходов мелочи фосфоритов и хвостов обогащения в газовую фазу выделяется в среднем 17 % фтора (в основном в виде SiF_4), 80 % оксидов серы, 99,6 % диоксида углерода, содержащихся в шихте, при общем содержании в шихте в среднем 1,36- 1,74 % фтора, 0,06- 0,07 % серы и 6,1- 6,5 % диоксида углерода.

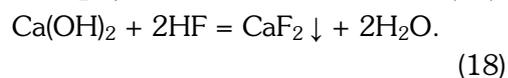
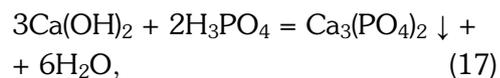
Таким образом, абсорбция газовых выбросов раствором Na_2CO_3 осуществляется по реакциям (14- 16):



Из расчета уравнений расход соды на 1 тонну плавящихся магневых

фосфатов для очистки газов должен составлять 4,3 кг при избыточном содержании 1 % соды в отработанном растворе. Из полученных солей натрия после обработки их $\text{Ca}(\text{OH})_2$ регенерируется NaOH , который после карбонизации превращается в соду и может повторно использоваться в технологическом процессе. Использование $\text{Ca}(\text{OH})_2$ не вызывает дополнительных проблем, так как CaCO_3 добывается на территории Ковдорского ГОКа.

Ионы PO_4^{3-} и F^- из воды для охлаждения грануляции расплава удаляются вводимым в воду раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При расходе 12 м^3 воды на 1 тонну продукта в ней содержится оксидов фосфора в пересчете на пентаоксид фосфора P_2O_5 до $6,3 \text{ г/м}^3$ и до $10,5 \text{ г/м}^3$ HF , которые удаляются по реакциям (17,18):



Расход $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для осаждения ионов PO_4^{3-} и F^- из воды должен составлять 29,2 г на 1 тонну плавящихся магневых фосфатов, с учетом 1 % -го избытка. Вода после очистки и охлаждения вновь поступает на повторное использование, что обеспечивает использование для грануляции и охлаждения расплава закрытой оборотной системы водоснабжения. Полученные аморфные стеклообразные гранулы подаются на измельчение и получают продукт, содержащий фракцию 0- 1 мм, который отгружается потребителю.

Пыль, образующаяся при сушке готового продукта и при его дроблении, улавливается и подается на смешивание в процессе окомкования мелких фракций шихты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ando J. Thermal phosphate. Man. Fert. Process. New York, Basel. 1987. p.93- 124.
2. Микулинский А.С. Определение параметров руднотермических печей на основе теории подобия.- М.: Энергия, 1969.- 87 с.
3. Механизм испарения метафосфата натрия / Е.Б. Рудный, О.М. Вовк, Л.Н. Сидоров и др. // Тез. докл. шестой Всесоюзной конференции по фосфатам «Фосфаты-84».- Алма-Ата, 1984.- С. 416.
4. Технология фосфора / Под ред. В.Н. Белова, В.А. Ершова.- Л.: Химия, 1979.- 336 с.
5. Исследование состава газовой фазы при обжиге фосфоритных окатышей / Ж.О. Оспанов, Л.М. Воложин, Е.О. Оспанов и др. // Тез. докл. шестой Всесоюзной конференции по фосфатам «Фосфаты- 84».- Алма-Ата, 1984. - С. 644.
6. Влияние добавок на термическую устойчивость фосфатов кальция / В.В. Печковский, Е.Д. Дзюба, М.Т. Соколов и др. // Тез. докл. V Всесоюзной конференции «Физико-химическое исследование фосфатов (Фосфаты- 81)».- Л.: Леннигипрохим, 1981. - С. 296- 297. **ИДБ**

Коротко об авторе

Трушников В.Е. – кандидат технических наук, доцент, Ульяновский государственный технический университет, tvye@yandex.ru



ПРЕПРИНТ ОТДЕЛЬНЫЕ СТАТЬИ ГОРНОГО ИНФОРМАЦИОННО- АНАЛИТИЧЕСКОГО БЮЛЛЕТЕНЯ

Киреев В.И. СГЛАЖИВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ИНТЕГРО-ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫМИ ПАРАБОЛИЧЕСКИМИ СПЛАЙНАМИ И МЕТОДОМ НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ. — М.: Издательство «Горная книга», Издательство Московского государственного горного университета, 2009. — 43 с.

Дан краткий обзор работ по аппроксимации сеточных функций традиционными кубическими и параболическими сплайнами. Приведены расчетные формулы для кубических интегро-дифференциальных сплайнов. Описан и проанализирован метод наименьших квадратов. Показано, что метод наименьших квадратов слабо учитывает локальное поведение аппроксимируемых экспериментальных и численных данных. Для сглаживания и интерполяции этих данных представлен метод получения параболического интегро-дифференциального сплайна, обладающего свойствами простоты, консервативности и устойчивости. Приведен конкретный пример применения описанного сплайн-метода в горном деле. Полученные результаты сравниваются с соответствующими результатами, полученными методом наименьших квадратов.

Kireev V.I. SMOOTHING OF EXPERIMENTAL DATA BY INTEGRO-DIFFERENTIAL PARABOLIC SPLINES AND LEAST-SQUARES METHOD. — M: Publishing house «Mining book», Publishing house of the Moscow state mining university, 2009. — 43 p.

The short review of works on approximation of mesh functions by traditional cubic and parabolic splines is given. Design formulas for cubic integro-differential splines are resulted. The method of the least squares is described and analyzed. It is shown that the method of the least squares poorly considers local behaviour of the approximated experimental and numerical data. For smoothing and interpolation of this data the method of reception of the parabolic integro-differential spline in possession of properties of simplicity, conservatism and stability is presented. The concrete example of application of the described spline-method in mining is resulted. The received results are compared with the appropriate results obtained by the least-squares method.