

УДК 662: 502.03:541.11

В.Е. Трушников

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМКУЕМОСТИ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО СЫРЬЯ ИЗ ОТХОДОВ МЕЛОЧИ ФОСФОРИТОВ И ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ ФОСФОР И МАГНИЙ, ДЛЯ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ УДОБРЕНИЙ

Представлены результаты экспериментальных исследований по комкуемости мелкодисперсных отходов фосфоритов и хвостов обогащения Ковдорского ГОКа, которые содержат фосфор- и магнийсодержащие минералы и могут быть использованы как сырье для получения термических фосфатов. Определены коэффициенты комкуемости рассматриваемого сырья через характеристические влагоемкости, значения которых дают характеристику материалам как плохокомкуемым, что было подтверждено при окомковании на тарельчатом грануляторе. Результаты исследований показали, что для достижения требуемых прочностных характеристик получаемых окатышей необходимо использовать связующие добавки.

Ключевые слова: комкуемость, магний, минералы, отходы фосфоритов, сырые окатыши.

**V.E. Trushnikov
RESEARCH OF CHUNKING ABILITY OF MICRODISPERSED RAW MATERIALS FROM PHOSPHORITE GRIT WASTE AND REJECT MATERIALS, CONTAINING PHOSPHORUS AND MAGNESIUM FOR THE PURPOSE OF ELECTROTHERMICAL FERTILIZING AGENTS PRODUCTION**

In this article the results of experimental researches of chunking ability of rejected materials of "Kovdorsky mining and processing combine" are shown. These rejected materials contains phosphorus and magnesium and can be used as raw material for thermal phosphate production. Rates of chunking ability through using water absorption capacity means the characteristic of raw materials as low-chunking ability are calculated. These results of chunking ability were proved using plate granulator. The results of researches proved the necessity of using additive bonding components to achieve the required strength properties of pellets.

Key words: chunking, magnesium, minerals, a waste fosfori, crude.

Исследования по получению плавленных магниевых фосфатов в нашей стране начались в конце сороковых годов [1]. Плавленные магниевые фосфаты получают путем плавления природных фосфатов с магнийсодержащими добавками (в основном с силикатами), при этом апатитовая решетка, свойственная всем природным фосфатам, разрушается и образуется высокотемпературная модификация трикальцийфосфата (α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), а последующее резкое охлаждение расплава приводит к образованию стекловидного вещества и сохранению высокотемпературной α - модификации, хорошо растворимой в 2 % - ной лимонной кислоте [2]. Этими же авторами установлено, что плавленные магниевые фосфаты обладают хорошими физическими свойствами: рассыпчатостью, рассеиваемостью, не гигроскопичны, не слеживаются, не содержат свободной кислот-

ности, а наоборот, обладают щелочными свойствами, вследствие чего они могут применяться для нейтрализации кислотности почв. При этом в удобрении, кроме содержащихся усвояемых растениями фосфора и магния, присутствующий кремний также находится в усвояемой растениями форме, что повышает устойчивость стеблей к полеганию и сокращает срок вегетационного развития многих растений. Агрохимические испытания плавных магневых фосфатов в нашей стране и за рубежом показали их высокую эффективность практически на всех видах почв, особенно на кислых, песчаных и супесчаных почвах бедных содержанием магния. Кроме того, присутствие магния, не только как полезного для растений удобрительного элемента, но и как элемента, затрудняющего кристаллизацию в почве апатита, который частично переходит в неусвояемую для растений форму при внесении фосфорных удобрений, позволяет более полно усваивать фосфор растениями. Агрохимическими испытаниями установлено, что для кислых почв плавные магневые фосфаты более эффективное удобрение, чем суперфосфат. По нейтрализационной способности 1 тонна плавных магневых фосфатов эквивалентна внесению 0,5 тонны CaCO_3 [3].

В нашей стране в настоящее время освоено только термический метод получения обесфторенных кормовых фосфатов, которые получают путем обжига смеси фосфатов и фосфорной кислоты во вращающихся печах. Однако выпуск термических фосфатов для удобрений в нашей стране пока не нашел еще промышленного использования, что было вызвано в основном требованиями сельского хозяйства к производству удобрений, содержащих P_2O_5 в водорастворимой

форме. Зарубежный опыт производства плавных магневых фосфатов указывает на их эффективность как удобрения с пролонгированным (длительным) сроком действия. Потребность нашей страны в плавных магневых фосфатах составляет около 20 % от всего количества фосфорных удобрений.

За рубежом плавные магневые фосфаты выпускаются в США, Японии и ряде стран, производителей риса [4]. В работе рассмотрены способы получения и свойства плавных магневых фосфатов, дан анализ системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{MgO} - \text{SiO}_2$. Однако эти удобрения производятся сплавлением смесей фосфатного сырья с природными силикатами магния. Фирма Яинодо Кемикл Индастор получает плавные магневые фосфаты в электротермической печи. Плавление осуществляется при температуре около 1723 К, расплав выпускают непрерывно (что по утверждению предупреждает накопление образующегося феррофосфора) и интенсивно охлаждают водой. Стеклообразный продукт содержит (%): P_2O_5 18- 21, MgO 15- 18, CaO 26- 29, SiO_2 22- 24.

Спрос на плавные магневые фосфаты в настоящее время растет ввиду стремления уменьшить кислотность почв, также они эффективны для применения на чрезмерно увлажненных тропических и субтропических почвах и при выращивании риса, благодаря своему лимонно-растворимому усвоению, в отличие от водорастворимых типов удобрений, легко вымываемых из почвы. Расход электрической энергии на получение 1 тонны плавных магневых фосфатов в электропечи по данным различных публикаций [4] составляет 850- 1000 Квт в час и термо к. п. д. достигает 65- 74 %. В мартеновских

печах расход нефти составляет 170 литров и термо к. п. д. около 35%. В работе [5] проведены исследования теплофизических свойств материалов для производства плавяных фосфатов, что позволяет по значениям теплоемкостей исходных компонентов теоретически рассчитать расход необходимой тепловой энергии.

Крупнейшим поставщиком плавяных магниевых фосфатов является фирма Денка Консантант энд Энджиниринг, которая старается продать лицензии на технологию (вместе с системой улавливания фтора) в основном в тропические страны и страны, основные производители риса.

В нашей стране также проводились исследования по получению плавяных магниевых фосфатов из смеси фосфатного сырья и природных силикатов магния. Рассмотрены результаты сплавления фосфоритов Каратау с Джетыгаринским серпентинитом, полученный продукт содержит до 17 % P_2O_5 и до 7,5 % MgO . Показана возможность получения плавяных магниевых фосфатов из Богдановского фосфорита и астраханита, продукт содержит 16,8 % P_2O_5 и 8 % MgO . Исследовалась возможность их получения из фосфоритов Каракалпакии и астраханита, продукт содержит 11,4 % P_2O_5 и 11,5 % MgO . Однако производимые за рубежом плавяные магниевые фосфаты имеют сумму питательных веществ P_2O_5 и MgO на уровне 30- 31% [4].

Ввиду того, что сырье Ковдорского месторождения содержит одновременно P_2O_5 и MgO , оно является наилучшим для производства плавяных магниевых фосфатов. Исследования по получению плавяных магниевых фосфатов из ковдорского сырья были начаты в Кольском научном центре РАН в 1978 г. и проводились совместно с НИУИФ, Леннигипро-

химом и Волжским филиалом Леннигипрохим, в этой области велись работы также ГИГХС. Сначала рассматривались различные варианты получения плавяных магниевых фосфатов из смесей ковдорского апатитового концентрата с отходами обогащения. Однако, в связи с тем, что ковдорский апатитовый концентрат решено было полностью использовать для получения кормовых обесфторенных фосфатов, впервые в мировой практике был поставлен вопрос о получении из отходов обогащения качественно нового вида продукции фосфатно-магниевого концентрата, обогащая отвальные хвосты, плавлением которого можно получать плавяные магниевые фосфаты. Были сформулированы основные требования к этому концентрату, проведены физико-химические исследования по строению некоторых оксидных систем в субсолидусном строении. Отмечено, что при содержании SiO_2 менее 22 % происходит снижение растворимости P_2O_5 в 2 % - ном растворе лимонной кислоты.

В 1992 г. на Ковдорском ГОКе построен опытный цех с электротермической печью мощностью 2,5 МВА для отработки технологии получения плавяных магниевых фосфатов из фосфатно-магниевого концентрата.

Получаемое удобрение имеет сумму питательных веществ P_2O_5 и MgO примерно 33%, что выше по сравнению с производимыми за рубежом удобрениями такого же типа. Для улучшения технологического процесса при плавлении сырья Ковдорского месторождения, снижения температуры плавления и повышении степени перехода P_2O_5 в лимонно-растворимую форму были предложены способы добавления слюдосодержащих минералов, эгирина, оксидов железа в виде природных ассоциаций с фосфатами или отходами обогащения.

Следует отметить, что получение фосфатно-магниевого концентрата будет осуществляться в схеме действующего цикла обогащения на производстве и ранее складированные отвалы хвосты так и остаются в отвалах, как и мелочь фосфатного сырья, крупностью менее 10 мм, которая также складировалась в отвалах, поскольку является отходом фосфорного производства. Поэтому их совместная переработка довольно перспективна и заслуживает проведения исследований в этой области.

Однако для реализации процесса в промышленных условиях требуется решить ряд проблем, заключающихся в том, что хвосты обогащения представляют собой твердые отходы разломной породы, которая подается на обогащение, в которой содержание фракции крупностью менее 0,074 мм составляет в среднем 76,4 %. Исследованиями [4,6] установлено, что при содержании CO_2 в сырье более 5 % процесс плавления вызывает затруднения из-за нарушения газопроницаемости столба поступающей в печь шихты, размер поступающего кускового или окомкованного сырья должен составлять 5-40 мм, допускается использование до размера не менее 3 мм, для обеспечения оптимального нагрева кусков, их максимальный размер не должен превышать 40 мм, а при плавлении в агрегатах конверторного типа процесс затрудняется из-за большого количества отходящих газов, при сжигании топлива, мелкодисперсные фракции способствуют спеканию и сводообразованию шихты. Все это приводит к ухудшению условий теплообмена между газами и шихтой, увеличению скорости отходящих газов, при канальном выходе газов в узком пространстве вблизи электродов, происходящем при спекании, скорость газов резко возрастает, что приводит также к

повышению их температуры и запыленности. Подобное явление, называемое свищеобразованием, приводит к увеличению потерь тепловой энергии в результате увеличения температуры отходящих газов и, следовательно, к снижению мощности печи. Рассмотрение процесса теплопередачи от газа к шихте позволяет вскрыть характер зависимости температуры отходящих газов от гранулометрического состава шихты и их влияние на мощность электротермической печи.

При обрушении сводов спекшихся мелкодисперсных фракций, под действием веса лежащих на ней верхних слоев шихты, возникает внезапное повышение давления в печи, сопровождающееся интенсивным газовыделением, падает токовая нагрузка, увеличивается запыленность отходящих газов, нарушая работу электрофильтров. Процесс плавления, рассмотренный в данной работе, был затруднен даже на крупнолабораторных электротермических установках.

Расчеты показывают, что если шихта содержит фракции 5-40 мм, то около 30 % тепловой энергии, необходимой для расплавления шихты, поступает от отходящих газов в результате теплообмена между газами и шихтой [6].

Следовательно, при получении плавных магневых фосфатов из хвостов обогащения и отходов мелочи фосфоритов крупностью менее 3 мм необходима предварительная подготовка по окомкованию этого сырья.

Богатый опыт черной и цветной металлургии позволяет установить, что наиболее эффективным методом окомкования мелкодисперсного сырья из материалов крупностью менее 0,1 мм, которые образуются в результате обогащения руд, является способ гранулирования - производство окатышей [7]. Наиболее эффективен способ окускования мелкодисперсно-

го сырья путем окомкования на тарельчатом грануляторе, с последующим упрочняющим обжигом полученных окатышей. В лабораторных условиях была разработана технологическая схема производства высокопрочных фосфоритных окатышей [8], устраняющая недостатки ранее существовавших технологических линий получения окатышей для получения желтого фосфора, в которых не было предусмотрено предварительное увлажнение сырья, не обеспечивалась оптимальная температура обжига, были допущены просчеты в аппаратном оформлении и распределении зон обжига. Однако у способа производства окатышей имеется один недостаток: для упрочнения окатышей используется их высокотемпературный обжиг, что приводит к дополнительному расходу тепловой энергии и удорожанию процесса. Поэтому возрос интерес к безобжиговому получению окатышей [9]. Связующим, в описанном способе, является жидкое стекло. Для проведения доменной плавки вполне пригодны безобжиговые окатыши, механическая прочность которых составляет 500 н/ок. (давление силы размерностью Ньютон на окатыш).

Исходя из анализа, таким образом, для окомкования хвостов обогащения наиболее оптимальным представляется способ гранулирования. Однако гранулирование низкосодержащего (P_2O_5 от 11,9 до 16,0 %) фосфорсодержащего сырья с полиминеральным составом, где кроме апатитовой составляющей в большом количестве присутствует форстерит, не проводилось.

Различные мелкодисперсные материалы обладают разной способностью получения окатышей по способности к окомкованию и прочностным характеристикам, поэтому они характеризуются различной комкуемостью. Комкуемость же определяется проч-

ностью сцепления частиц влажного материала. Решающее влияние на силы сцепления оказывает состояние слоя зерен частиц шихты, и прежде всего, наличие полярных радикалов и атомов с большим отрицательным и электростатическим потенциалом. Комкуемость материала предложено оценивать по научно обоснованному показателю комкуемости. Ранее показатель комкуемости оценивался через характеристические влагоемкости: максимальную молекулярную влагоемкость (ММВ), максимальную гигроскопическую влагоемкость (МГВ) и максимальную капиллярную влагоемкость (МКВ). Однако учитывая недостаточную величину определения и условность показателя ММВ, не имеющего строгого научного обоснования был предложен показатель комкуемости (К), выраженный через научно обоснованные характеристические влагоемкости: МКВ, МГВ и наименьшую капиллярную влагоемкость (НКВ) (1):

$$K = \frac{НКВ - МГВ}{МКВ - НКВ}, \quad (1)$$

Позднее была разработана улучшенная методика определения влагоемкости, учитывающая зависимость влагоемкости от коэффициента скорости капиллярной пропитки, вследствие чего снижается случайная ошибка определения показателя комкуемости.

Однако в работе [10] установлено, что характеристические влагоемкости (МКВ, НКВ, МГВ) не дают достаточно полной информации о необходимой величине оптимальной влажности при окомковании. Для повышения показателей производства окатышей при определении количества оптимальной влаги необходимо учитывать влияние отношения объемов воды и пор на прочность сырых окатышей.

Таким образом, показатели комкуемости и оптимальной влажности

не учитывают, что в реальных процессах окомкования наряду с капиллярными силами существенную роль в образовании гранул играют внешние механические воздействия.

На прочность окатышей существенное влияние оказывает их влажность. При недостаточной влажности некоторые контакты между частицами остаются сухими, вследствие чего существенно уменьшается прочность окатышей. С увеличением влажности сверх оптимального значения жидкость в некоторых объемах окатыша заполняет все поры, что приводит к исчезновению капиллярных менисков и падению сил сцепления.

Применение воды, как связующего, теоретически обосновывается поляризацией ее молекул и образованием диполя, который приближается к поляризованной поверхности зерна шихты.

Реальные производственные смеси являются полидисперсными системами, где основная доля суммарной поверхности приходится на тонкодисперсную часть, представленную активными к жидкости составляющими. При механическом воздействии в процессе уплотнения при окомковании возможна миграция наиболее тонкодисперсных частиц с капиллярным перемещением воды.

Учесть влияние всей совокупности факторов с достаточной точностью можно лишь на основе моделирования реального процесса окомкования и результирующей оценки прочности полученных окатышей. При этом следует учитывать, что фосфатно-магнелиевое сырье из отходов мелочи фосфоритов и хвостов обогащения является полиминеральным. Окомкование фосфатно-магнелиевого сырья с содержанием MgO около 10 % до настоящего времени не проводилось. Содержащиеся в нем минералы, в связи с различной их твердостью, в

результате технологического процесса обогащения при измельчении получают в виде частиц различной крупности и с разными характеристиками по комкуемости и прочности, поэтому возникает необходимость проведения исследований по оценке комкуемости фосфатно-магнелиевого сырья из отходов мелочи фосфоритов и хвостов обогащения не только по его водно-физическим свойствам, но и по прочности и крупности формируемых окатышей непосредственно в окомкователях с использованием различных связующих, что позволит установить основные закономерности процесса окомкования.

Склонность дисперсного материала к мокрому гранулированию методом окатывания характеризует скорость образования и роста гранул, а также их прочность. Комкуемость принято оценивать через прочность сцепления частиц влажного материала в грануле. Прочность определяется характером взаимодействия твердой и жидкой фаз, расстояниями между зернами, т. е. плотностью упаковки зерен в грануле (пористостью). Каждый конкретный дисперсный материал в зависимости от поверхностных свойств и степени уплотнения может удерживать только определенное количество влаги, таким образом, прослеживается связь между влагоемкостью и прочностью гранул. В работе [11] подтверждено заключение о пропорциональности зависимости между влагосодержанием слоя и коэффициентом скорости капиллярной пропитки. Таким образом, на основании выведенного можно определить показатели комкуемости исследуемых материалов по уравнению (1).

Определение характеристических влагоемкостей сырья из отходов мелочи фосфоритов и хвостов обогащения в данной работе проводили по

**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
№ 3	11,90	17,61	27,83	19,94	8,56	2,80	4,85	0,34	1,03	0,07	0,23
№ 4	3,64	28,31	18,24	23,76	10,08	3,71	5,06	0,58	1,94	0,08	0,18
№ 11	14,95	13,52	30,17	20,60	7,54	2,60	4,16	0,44	0,93	0,06	0,77
№ 12	8,93	22,51	23,43	22,82	8,66	3,31	4,34	0,61	1,60	0,07	0,73

следующим методикам: наименьшую капиллярную влагоемкость (НКВ) определяли по методике, предложенной в работе [11], по объему впитанной в слой дисперсного материала влаги; максимальную гигроскопическую влагоемкость (МГВ) - стандартным методом путем максимальной адсорбции влаги материалом из воздуха, почти полностью насыщенного водяным паром; максимальную капиллярную влагоемкость (МКВ)- по методике [11], по способу влагоемких сред, пропиткой максимально разрыхленного слоя. Сравнение численных значений водно-физических свойств позволяет прогнозировать их в процессе окомкования.

Исследования проводили с шихтами следующего состава, которые представляют интерес для технологического процесса получения плавящихся магневых фосфатов из отходов мелочи фосфоритов и хвостов обогащения:

- шихта № 1 (100 % ковдорского апатитового концентрата),
- шихта № 3 (100 % хвостов магнитной сепарации),
- шихта № 4 (100 % отвальных хвостов гравитации),
- шихта № 11 (75 % хвостов магнитной сепарации + 25 % мелочи фосфоритов, крупностью 0 < 3 мм),
- шихта № 12 (75 % отвальных хвостов гравитации + 25 % мелочи фосфоритов, крупностью 0 < 3 мм).

Химический состав компонентов шихт представлен в таблице.

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 в количестве 25 % от их массы. Затем полученное окомкованное сырье по технологии будет смешиваться с фосфоритом крупностью 3-10 мм в соотношениях, чтобы полученные плавящиеся магневые фосфаты содержали 19-20% P₂O₅ .

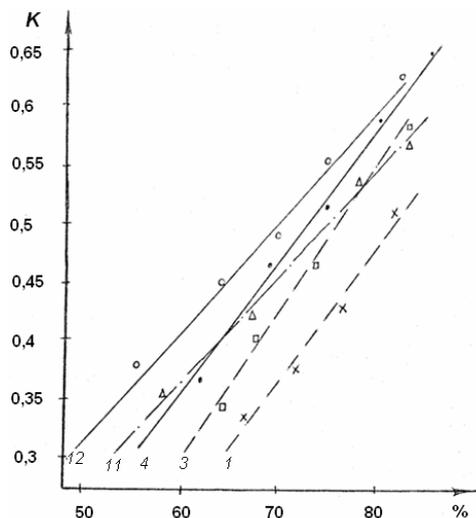
Проведенные исследования позволили установить, что коэффициент комкуемости (К) фосфатно-магниевого сырья зависит от крупности дисперсного материала (рисунок).

Для мелкодисперсных материалов оптимальным считается К = 0,7- 0,8. Из приведенных зависимостей видно, что только отвальные хвосты гравитации достигают значения К = 0,65 при содержании класса -0,074 мм более 86,5 % .

Качество окомкованного сырья определяется механической прочностью и гранулометрическим составом гранул. В соответствии с технологией гранулы должны выдерживать без разрушения транспортировку, сушку и загрузку в плавильный агрегат, процесс нагревания шихты.

Гранулирование шихт проводили на тарельчатых грануляторах диаметром 2000 мм.

Анализ результатов окомкования с водой показывает, что с увеличением содержания класса -0.074 мм в шихте



Зависимость коэффициента комкуемости (K) от содержания класса -0,74 мм

прочность сырых окатышей возрастает. Однако даже измельчение шихт до

содержания класса -0,074 мм в количестве 85 % не позволило получить окатыши диаметром от 9 до 18 мм прочностью около 9,0 н/ок.. Общепринято, что только прочность сырых окатышей, диаметром не менее 9,5 мм, больше 9,0 н/ок. считается достаточной для технологии получения окомкованного сырья, которые не должны разрушаться при транспортировке для проведения технологического процесса сушки и упрочнения.

Таким образом, для улучшения процесса окомкования и повышения прочности сырых окатышей до требуемых характеристик при окомковании фосфатно-магниевого сырья необходимо применять связующие добавки, поскольку применение воды в качестве связующего не позволяет достичь требуемых значений прочности сырых окатышей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Загвоздкин К.И., Барилко Н. А. ЖПХ.- 1947.- т. 20.- № 6.- с.502.
2. Бришке Э.В., Ионасс А. А. Плавные фосфаты // Исследования по прикладной химии.- М.- Л.: Изд. АН СССР. 1955.- с.57- 66.
3. Arve J.K., Buve O. Bull. Acc. Franc. Etude Sol., 1974.- № 4.- p. 207.
4. Ando J. Thermal phosphate. Man. Fert. Process. New York, Basel. 1987. p.93- 124.
5. Шумаков Н.С., Каплун Л.И., Мигутин Г.В. и др. Определение теплофизических свойств исходных материалов для производства плавных фосфатов // Комплексное использование минерального сырья, 1987.- № 6.- с.52- 58.
6. Ершов В.А., Данцис Я.Б., Жилов Г.М. Теоретические основы химической электротермии.- Л.: Химия, 1978.- 184 с.
7. Вегман Е.Ф. Окускование руд и концентратов.- М.: Metallургия, 1984.- 256 с.
8. Талхаев М.П., Ковалев О.С. Производство фосфоритных окатышей // Хим. промышленность.- 1984.- № 2.- с.24-25.
9. Kojima Kiyosi J. Iron and Steel Inst. Jap.- 1987, 73, № 4.- p.103-107 (яп).
10. Бережной Н.Н., Федоров С.А., Бойковец В.Я. Некоторые теоретические вопросы окомкования железорудных материалов / Сталь.- 1987.- № 3.- с. 13-17.
10. Витюгин В.М. Исследование процесса гранулирования окатышами с учетом свойств комкуемых дисперсий.- Дис. ... докт. техн. наук.- Томск: ТомПИ, 1975.- 313 с. **ИДБ**

Коротко об авторе

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