

УДК 661.011.004.82

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОКАТЫШЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ДЛЯ ФОСФАТНЫХ УДОБРЕНИЙ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ФОСФОРА

А.А.Нугманов, И.И.Батьяев, Р.И.Батьяев, Н.А.Кенжебаев, В.А.Шевченко  
ЮКГУ им. М.Ауезова, ТОО «Кайнар», г.Шымкент

При производстве желтого фосфора в технологическом процессе образовывались различные отходы, которые отправлялись в специальные отвалы и складировались. За период работы бывшего ЧПО «Фосфор» только в шламонакопителях образовалось несколько сотен тысяч тонн техногенных отходов, которые наносят вред окружающей среде. Возврат техногенных отходов в производство является важной экономической задачей. В настоящее время учеными ЮКГУ и сотрудниками ТОО «Кайнар», которым принадлежат шламонакопители, предложили технологию утилизации техногенных отходов с целью получения фосфорсодержащих удобрений и его производных.

Первоначально проведены лабораторные исследования по определению химического состава, физико-химических характеристик техногенных отходов с целью определения возможности вовлечения их в производство.

Химический состав техногенных отходов, складированных в шламонакопителях, представлен в таблице 1.

Таблица 1-Усредненный химический состав (в %) техногенных отходов по основным компонентам

| $P_2O_5$  | $SiO_2$   | $CaO$     | $Fe_2O_3+Al_2O_3$ | F         | C        | $K_2O$    | $Na_2O$   |
|-----------|-----------|-----------|-------------------|-----------|----------|-----------|-----------|
| 14,4–19,5 | 13,1–56,6 | 6,4–22,01 | 1,38–2,16         | 2,45–4,57 | 4,9–8,15 | 6,10–7,20 | 3,95–4,80 |

Предложены различные способы утилизации техногенных отходов производства фосфора [1-4]. Наиболее целесообразно использование техногенных отходов в производстве удобрений. Производство удобрений предлагается разработать из фосфорсодержащих шламов совместно с фосфоритной мелочью, являющейся также отходом производства, и тукосмесей с аммиачной селитрой. Наибольшее распространение в настоящее время получил метод утилизации отходов с предварительным их окомкованием на грануляторах. В связи с этим представляет значительный практический интерес исследование влияния различных факторов на прочность получаемых окатышей. Целью исследований являлось изучение технологических параметров приготовления окатышей и термической обработки их при использовании в качестве связующего фосфоритной муки и тукосмесей с использованием аммиачной селитры. Окатыши изготавливали из фосфоритной муки с добавкой аммиачной селитры.

Технология и методика процесса смешения фосфорсодержащего шлама с фосфоритной мукой и аммиачной селитрой была предложена в предыдущих работах [5-6].

Для приближения к производственным условиям окатыши изготавливали из смеси фосфорсодержащего шлама, фосмуки и аммиачной селитры в соотношении 1:0,5:0,25. Исходный фосфорсодержащий шлам предварительно обезвреживался от элементарного фосфора, фосфоритная мелочь размалывалась на шаровой мельнице с таким расчетом, чтобы содержание фракции – 0,06 мм было равно 60%.

Окомкование фосмуки со шламом проводилось на барабанном грануляторе диаметром 300 мм при 60-70 об/мин. Одновременно в барабан подается аммиачная селитра. Влажность окатышей определяли сушкой их при 250°C в течение 1 ч. Для прокаливания сырья окатыши помещали в муфель при 250°C, который затем разогревали со скоростью 7,5 -8,3 град/мин. По достижении заданных температур окатыши испытывали на механическую прочность посред-

вом раздавливания. Прочность определяли по началу разрушения под действием груза и выражали в килограммах на 1 шт. На прочность испытывали по четыре окатыша различных диаметров (10-20мм) для каждой серии опытов и рассчитывали среднюю прочность и средний диаметр. Данные по прочности окатышей приводятся в пересчете на диаметр 15 мм.

Кроме того, проверяли прочность сырых и сухих окатышей при сбрасывании с высоты 1м на металлическую плиту. Количество ударов, которое выдерживали окатыши при падении на плиту, определяло их прочность. Было рассмотрено влияние различных факторов на прочность окатышей: плотность фосфорного шлама, добавка в суспензию аммиачной селитры, состав фосфоритной муки и температура прокаливания.

Влияние плотности суспензии, образованной при приготовлении смеси с добавкой 0,25% аммиачной селитры, на прочность окатышей приведено в таблице 2. Оптимальная плотность суспензии составляет 1,51 кг/л.

Таблица 2 - Зависимость прочности окатышей от плотности смеси суспензии

| Плотность суспензии, кг/л | Влажность окатышей, % | Прочность окатышей на сбрасывание, количество сбрасываний на 1 шт. |              | Прочность окатышей на раздавливание, кг на 1 шт. |               |                      |
|---------------------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------|--------------------------------------------------|---------------|----------------------|
|                           |                       | сырые                                                              | сухие (250°) | сырые                                            | сухие (250°С) | прокаленные (1000°С) |
| 1,15                      | 10,1                  | 3                                                                  | 1,5          | 2,4                                              | 8,3           | 74                   |
| 1,20                      | 9,8                   | 4                                                                  | 2            | 2,33                                             | 9,21          | 96                   |
| 1,25                      | 9,7                   | 4                                                                  | 2            | 1,9                                              | 8,7           | 68                   |
| 1,31                      | 10,1                  | 4                                                                  | 2            | 1,6                                              | 8,2           | 65                   |
| 1,51                      | 11,1                  | 4                                                                  | 2            | 1,6                                              | 7,5           | 63                   |

Характеристика окатышей, полученных без добавки и с добавкой аммиачной селитры, представлена в таблице 3. Из экспериментальных данных следует, что добавка в суспензию 0,25% аммиачной селитры при всех прочих равных условиях повышает прочность прокаленных окатышей в 3,9 раза.

В таблице 4 приведены показатели прочности окатышей, полученных с применением в качестве связующего фосфорного шлама из шести шламонакопителей. Опыты, как указывалось выше, проведены по единой методике с добавкой в суспензию аммиачной селитры в количестве 0,25% от всего объема с допускаемым колебанием её плотности в пределах 1,18 - 1,23 кг/л. Различие в прочности сырых, сухих и прокаленных окатышей в зависимости от применяемого в качестве связующего фосфорного шлама (из шламонакопителей) в большинстве случаев незначительно. Конечная прочность окатышей, изготовленных из фосфоритной муки, которая содержит меньше  $\text{SiO}_2$ , во всех случаях выше. Средняя прочность окатышей, прокаленных при 1000°С, составила 65,5-54,3 кг на 1 шт.

Таблица 3 - Влияние добавки аммиачной селитры в суспензию фосфорного шлама и фосфоритной муки на прочность окатышей (плотность суспензии 1,22 кг/л; влажность окатышей 9,7%)

| Наличие добавки                 | Прочность окатышей на сбрасывание, количество сбрасываний на 1 шт. |               | Прочность окатышей на раздавливание, кг на 1 шт. |               |                      |
|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------|---------------|--------------------------------------------------|---------------|----------------------|
|                                 | сырые                                                              | сухие (250°С) | сырые                                            | сухие (250°С) | прокаленные (1000°С) |
| Добавка 0,25% аммиачной селитры | 3,71                                                               | 1,6           | 2,29                                             | 8,7           | 80,1                 |
| Без добавки аммиачной селитры   | 2,43                                                               | 1,1           | 1,6                                              | 2,7           | 21,7                 |

Согласно проведенным исследованиям, по предлагаемой технологии изготовления окатышей решающим фактором, определяющим их конечную прочность, является температура прокаливания. В таблице 5 приведены результаты изменения прочности окатышей, изготовленных из смеси фосфорсодержащего шлама, фосфоритной муки и аммиачной селитры в зави-

симости от температуры прокаливания. Повышение температуры с 800 до 1000<sup>0</sup>С увеличивает прочность окатышей в 2,5 раза. Однако чрезвычайно существенным является скачок в прочности окатышей, прокаленных при температурах, несколько превышающих 1000<sup>0</sup>С. Подъём температуры всего лишь на 10<sup>0</sup>С дал увеличение прочности, в среднем, с 67,4 до 105,5 кг на 1 шт. Резкое увеличение прочности окатышей в узком интервале температур может быть объяснено лишь внутренними превращениями минералов, входящих в состав окатышей. Известно, что при обжиге фосфоритной муки при 900-1000<sup>0</sup>С начинается процесс спекания с образованием центров кристаллизации, сопровождающийся быстрым ростом кристаллов. Вполне вероятно, что в сочетании с добавкой аммиачной селитры именно в пределах температур 1000-1050<sup>0</sup>С в окатышах происходит процесс кристаллизации с повышением их прочности.

Таблица 4 - Прочность окатышей, изготовленных из смеси фосфорсодержащий шлам различных шламонакопителей – фосфоритная мука – аммиачная селитра

| Номер<br>шламона-<br>копителя | Влажность<br>окатышей,<br>% | Плотность<br>суспензии,<br>кг/л | Прочность окатышей<br>на сбрасывание, коли-<br>чество сбрасываний<br>на 1 шт. |                           | Прочность окатышей<br>на раздавливание, кг на 1 шт. |                              |                                       |
|-------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|
|                               |                             |                                 | сырые                                                                         | сухие (250 <sup>0</sup> ) | сырые                                               | сухие<br>(250 <sup>0</sup> ) | прокален-<br>ные (1000 <sup>0</sup> ) |
| 1                             | 9,2                         | 1,19                            | 2,9                                                                           | 1,9                       | 2,30                                                | 6,73                         | 72                                    |
| 2                             | 9,4                         | 1,20                            | 3,74                                                                          | 2,0                       | 2,61                                                | 8,63                         | 83                                    |
| 3                             | 9,7                         | 1,20                            | 3,2                                                                           | 1,24                      | 2,26                                                | 7,86                         | 61                                    |
| 4                             | 8,8                         | 1,21                            | 3,73                                                                          | 1,45                      | 2,57                                                | 7,59                         | 52                                    |
| 5                             | 8,9                         | 1,22                            | 3,65                                                                          | 2,32                      | 2,26                                                | 7,87                         | 62                                    |
| 6                             | 9,2                         | 1,22                            | 3,0                                                                           | 1,89                      | 2,29                                                | 6,74                         | 70                                    |

Таблица 5-Прочность окатышей из смеси фосфорсодержащего шлама, фосфоритной муки и аммиачной селитры в зависимости от температуры их прокаливания

| №<br>шламон<br>акопите<br>ля | Прочность окатышей на раздавливание, кг на 1 шт. |                           |                    |                    |                    |                     |                     |
|------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
|                              | сырые                                            | сухие (250 <sup>0</sup> ) | прокаленные при    |                    |                    |                     |                     |
|                              |                                                  |                           | 800 <sup>0</sup> С | 900 <sup>0</sup> С | 950 <sup>0</sup> С | 1000 <sup>0</sup> С | 1050 <sup>0</sup> С |
| 1                            | 2,54                                             | 10,7                      | 23                 | 29                 | 38                 | 48                  | 110                 |
| 2                            | 2,35                                             | 10,4                      | 24                 | 28                 | 39                 | 51                  | 117                 |
| 3                            | 2,51                                             | 9,9                       | 24                 | 34                 | 37                 | 64                  | 105                 |
| 4                            | 2,59                                             | 9,7                       | 30                 | 36                 | 37                 | 56                  | 99                  |
| 5                            | 2,48                                             | 8,9                       | 27                 | 35                 | 38                 | 64                  | 119                 |
| 6                            | 2,55                                             | 9,5                       | 25                 | 39                 | 34                 | 76                  | 113                 |

Определяющее влияние температурного фактора на прочность окатышей отмечено и при проведении укрупненно-лабораторных исследований. При проведении исследований наблюдались резкие перепады температур. Малая прочность получаемых окатышей приводит к дополнительному, весьма значительному, образованию мелочи, серьезно может затруднить работу производства подготовки в процессе приготовления удобрений.

Проведенные исследования свидетельствуют о возможности использования техногенных отходов производства фосфора в производстве окатышей для фосфорсодержащих удобрений.

### Литература

- 1 Нугманов А.А., Батъкаев Р.И., Шевченко В.А., Кенжебаев Н.А. Технология переработки бедных шламов на предприятиях по производству желтого фосфора // Поиск.- 2006.- №3.-С.9-13.
- 2 Нугманов А.А., Батъкаев Р.И., Кенжебаев Н.А. Предлагаемые разработки по комплексной технологии утилизации техногенных отходов, образованных при производстве фосфора // Поиск.- 2006.- №3.- С.13-16.
- 3 Предварительный патент РК 17750. Способ получения фосфатно-калийных удобрений /Батъкаев Р.И., Батъкаев И.И, Батъкаев Ил.И.; опубл. 15.09.2006.
- 4 Предварительный патент РК 17764. Способ извлечения галлия из техногенных отходов/Батъкаев Р.И., Батъкаев И.И, Немцев А.А., Батъкаев Ил.И.; опубл. 15.09.2006.
- 5 Фефелов А.И., Патрушев Д.А., Полубоярцев А.Г. Переработка низкосортных фосфоритов //Труды УНИХИМ.-В.ХІҮ.-1967.- С.92-97.
- 6 Патент РК 11305. Способ окускования фосфатно-кремнистого сырья /Жантасов К.Т., Батъкаев Р.И. и др.; опубл. 15.06.2006.

### Қорытынды

Фосфор өндірісінің техногенді қалдықтарын өңдеу мақсатында технологиялық әдістер және шешімдер ұсынылған және де олардың негізінде алынған фосфорқұрамдас тынайтқыш ретінде қолданылатын түйіршіктер. Алынған түйіршіктердің физикалық – химиялық сипаттамалары зерттелген.

### Summary

Technological methods and decisions are offered for processing of phosphoric production technogeneous waste and production on their base perfect used as phosphorus-containing fertilizers. Physical-chemical characteristics of prepared pellets are considered.