

Южно-Казахстанский государственный университет имени М.Ауэзова

УДК 661.634

На правах рукописи

АЛТЫБАЕВ ЖАКСЫЛЫК МАМЫРБЕКОВИЧ

**Научные и технологические основы получения Ni-Co содержащих
агломератов в производстве фосфора**

6D072000 – Химическая технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
доктора философии (PhD)

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор
Жантасов К.Т.

Научный консультант
доктор технических наук, профессор
Лавров Б.А.

Республика Казахстан
Шымкент, 2013

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
ОПРЕДЕЛЕНИЯ	5
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	6
ВВЕДЕНИЕ	8
1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.....	15
1.1 Анализ современного состояния переработки мелочи фосфоритов бассейна Каратау в производстве фосфора	15
1.2 Физико-химические свойства шихтовых материалов, применяемых в процессе агломерации.	24
1.2.1 Краткая характеристика месторождений фосфоритов Каратау.	24
1.2.2 Химический состав фосфоросодержащих сырьевых материалов.	32
1.2.3. Исследование физико-химических процессов разложения гидратов и карбонатов методом дифференциально-термического анализа	35
1.2.4 Флюсы	40
1.2.5 Топливо для агломерации	41
1.3 Современная технология процесса агломерации фосфоритов	45
1.3.1 Требования к качеству агломерата	46
1.3.2 Химический состав агломерата	46
1.3.3 Физико-химические свойства и механические характеристики фосфоритного агломерата	47
1.4 Влияние внешних факторов на прочность фосфоритного агломерата	48
1.5 Механизм получения фосфоритных агломератов, содержащих никель-, кобальтсодержащие руды	52
1.5.1 Механизм образования фосфоритного агломерата	52
1.5 Механизм получения фосфоритных агломератов, содержащих никель-, кобальтсодержащие руды	53
1.5.1 Механизм образования фосфоритного агломерата	52
1.5.2 Образование структуры минералов при агломерации фосфоритов	56
2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ АГЛОМЕРАЦИИ ФОСФАТНО-КРЕМНИСТОЙ МЕЛОЧИ С ФЛЮСУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ КАК ВВП И НКР	59
3 ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА АГЛОМЕРАЦИИ НИКЕЛЬ-, КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩЕЙ ФОСФОРИТНОЙ МЕЛОЧИ	69
3.1 Схема установки. Методика проведения опытов	69
3.2 Определение оптимального состава компонентов шихты на процесс агломерации	71
3.3 Разработка и монтаж пилотной установки с разработкой	76

системы контроля и регулирования параметров	
3.4 Опытные-промышленные испытания по обработке оптимальных параметров получения офлюсованного фосфоритного агломерата содержащего Ni и Co	78
3.5 Опытные-промышленные испытания по обработке оптимальных параметров процесса электрической плавки на руднотермической печи	82
3.6 Обсуждение результатов экспериментальных исследований	85
4 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОФЛЮСОВАННОГО АГЛОМЕРАТА	94
4.1 Мощность предприятия	94
4.2 Экономическая эффективность инвестиций	94
4.3 Общие выводы по технико-экономической оценке производства	101
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	102
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	103
ПРИЛОЖЕНИЯ	113

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертационной работе использованы ссылки на следующие стандарты:

- ГОСТ 24024 Фосфор и неорганические соединения фосфора.
- ГОСТ 11901 - 66 Фосфориты.
- ОСТ 6-25-19-74 Фосфатное сырье.
- ГОСТ 113-12-140-89 Фосфориты кусковые месторождения Каратау.
- ГОСТ 5716-74 Мука фосфоритная.
- ГОСТ 5.1261-72 Кокс доменный из угля.
- ГОСТ Р50921-96 Кокс каменноугольный.
- ГОСТ 8986-82 Фосфор желтый технический
- ГОСТ 12.1.007-76 Требования безопасности
- ТУ 649 РК- 38835753 Требования к фосфоритной мелочи
- ТУ 14-7-130-91 Орешек коксовый
- ГОСТ 21560.2-76 Метод определения статической прочности гранул
- ТУ 649 РК 38835753 Фосфориты месторождения Джанатас

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертационной работе использованы ссылки на следующие определения:

Агломерат - продукт спекания мелочи фосфорита на агломерационных машинах с введением в ее состав 5-7% мелочи металлургического кокса или другого твердого топлива.

Брикетиrowание - процесс переработки некондиционного по гранулометрическому составу сырья в окускованный геометрически правильной и однообразной в каждом случае формы, практически одинаковой массы - брикеты (франц. *briquette*).

Окомкование - процесс окускования увлажнённых тонкоизмельчённых материалов, основанный на их способности при перекатывании образовывать гранулы сферической формы (окатыши).

Шихта - сырьевая смесь для получения агломерата и электровозгонки фосфора, состоящая из фосфоритного агломерата, кремнистого сырья и кокса.

Модуль кислотности - содержание в сырье кислых и щелочных компонентов, используемый для расчета и составления шихты к электровозгонке фосфора.

Шлак термофосфатный - отход производства желтого фосфора образующего при возгонке его из шихты в рудотермических печах.

Фосфорная печь - представляет собой круглую закрытую стальную ванну, днище и нижняя часть стен которой футерованы угольными блоками, а верхняя часть стен - шамотным кирпичом,

Шлак гранулированный – продукт получаемый в процессе охлаждения термофосфатного шлака при соотношении вода : шлак -20%

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

НКР – никель-кобальтсодержащая руда.

ВВП – внутренние вскрышные породы, образующиеся при добычи бурь углей.

АКМ 312 – агломерационная машина обжига и спекания аглошихты

ОЦ – обжиговая машина

РК - Республика Казахстан

ТОО - товарищество с ограниченной ответственностью;

НДФЗ - Новоджамбулский фосфорный завод;

ГОСТ — государственный отраслевой стандарт;

АО - акционерное общество;

СНГ - Союз независимых государств;

США - Соединенные Штаты Америки;

M_K - модуль кислотности;

ДТА - дифференциально-термический анализ;

ΔG - изменение энергии Гиббса;

ΔH_{298} - изменение энтальпии;

P - давление, Па;

V - объем, m^3 ;

Q - расход тепла, Дж, кДж;

C_p - теплоемкость, кДж/(кг·К);

ΔG_T^0 - энергия Гиббса, кДж/моль;

ΔS_T^0 - энтропия, Дж/(кг·К);

$L_{фп}$ - теплота фазовых превращений, кДж/моль;

d - диаметр, мм;

h - высота, м;

ρ - плотность, kg/m^3 ;

μ - вязкость, Па · с;

L - длина, м;

t - температура по Цельсию, $^{\circ}C$;

T - температура по Кельвину, К;

τ - время, сек;

ат. - единица измерения, давления;

$t_{пл}$ - температура плавления;

$T_{кип}$ - температура кипения;

(т.) - твердое;

(ж.) - жидкое;

мм.рт.ст. - единица измерения давления;

см - сантиметр

Дж/ m^2 - Джоуль на квадратный метр

мм - миллиметр

м/с - метр на секунду

t/m^2 - тонна на квадратный метр

кг/м³ - килограмм на кубометр
млн. м³ - миллион на кубометр
м³ - кубометр
м/с - метр на секунду
м³/с - кубометр на секунду
млн. - миллион
тыс. - тысячи
мин .- минут
млн. - миллион
млрд. – миллиард

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы

В новом послании Президента Республики Казахстан Н.А.Назарбаева от 14 декабря 2012 г. выстроен новый политический курс нации до 2050 года [1], внутри которого продолжится реализация задач Стратегии-2030 индустриально-инновационного развития. При этом большая ставка делается на создание и развитие производств, ориентированных на экспорт конечных продуктов, к которым можно отнести и желтый фосфор, а также на максимальное приближение прикладной науки к производству [2].

Современная фосфорная и фосфорно-туковая промышленность испытывает дефицит в качественном минеральном сырье и топливно-энергетических ресурсах. Снижение в фосфатном сырье P_2O_5 и частые колебания его состава, в зависимости от месторождений, приводит к перерасходу материальных и энергетических затрат и другим издержкам, вызывающим нарушение экологической обстановки окружающей среды и снижение технико-экономических показателей производства, что требует кардинальных решений этих вопросов [3-17].

Фосфор имеет большое значение для жизнедеятельности человека, так как без фосфорорганических соединений не мог бы идти процесс обмена углеводов в тканях мозга. Кроме того, он необходим как удобрительный компонент для почвы, как кормовая добавка для животных, как фосфорорганические инсектициды для борьбы с сельскохозяйственными вредителями.

Значительное количество фосфатов используется в пищевой, фармацевтической, металлообрабатывающей, фосфорной, нефтяной и других отраслях промышленности.

Процесс получения элементарного желтого фосфора, являющегося основным сырьем для производства минеральных кислот, кормовых фосфатов, различных марок чистых пищевых и технических солей и продукции оборонной промышленности, связан с восстановлением природных фосфатов в руднотермических печах различной мощности.

Интенсивное развитие фосфорной промышленности в 70-80 годах прошлого столетия привело к постепенной выработке фосфоритов с высоким содержанием целевого компонента (более 28 % P_2O_5) и, соответственно, накоплению труднообогатимых руд сложного минерального и химического составов. Применение этих руд в качестве сырья для электротермической переработки требует их предварительной термической подготовки и облагораживания путем удаления карбонатов и других летучих примесей, нежелательных для электровозгонки кусковой руды на элементарный фосфор.

В связи с этим разрабатываемые и совершенствуемые технологии и процессы термической подготовки фосфатного сырья, а также тепловые агрегаты для достижения указанных целей должны быть эффективными как с экологической, так и с экономической точки зрения, обеспечивая

максимальную равномерность температуры по всему слою обжигаемого материала, высокую степень декарбонизации фосфоритов и минимальный выход мелочи возврата и производственную безопасность.

По статистическим данным многолетних исследований и опыта работы производства желтого фосфора ШАО «Фосфор» и ДПО «Химпром», в процессе термической подготовки фосфатного сырья в 12 секционных шахтно-щелевых печах и обжиговых машинах типа ОЦ степень декарбонизации фосфоритов составляет в пределах 60-70 % и до 20-25 % товарной руды превращается в мелочь фракции 0-10 мм.

В свое время в отвалах фосфорных заводов Республики Казахстан было накоплено около 5,5 млн. тонн фосфоритной мелочи, не уступающей товарной руде по содержанию P_2O_5 достаточной для производства более 400 тысяч тонн желтого фосфора.

Для утилизации мелочи фосфоритов класса 0-10мм, находящейся в отвалах горно-рудной промышленности, имеющей огромное народно-хозяйственное значение как с экономической, так и с экологической точек зрения, на юге Казахстана были освоены производственные мощности процесса агломерации этой мелочи для получения желтого фосфора, фосфорной кислоты и технических солей на Ново-Джамбулском фосфорном заводе (ныне ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФЗ)).

Отличительной особенностью данного завода от других фосфорных предприятий является то, что оно работает на агломерате, получаемом в процессе спекания мелких фракций (0-10 мм) в агломерационной машине АКМ - 312, а не на природной кусковой руде. С освоением процесса агломерации была решена проблема использования мелочи фосфорита, образующейся на рудниках бассейна Каратау при добыче и подготовке товарной руды с различными составляющими ее соединениями (с разными модулями кислотности) для электротермической переработки в желтый фосфор. Из сказанного следует, что решается вопрос с фосфатной базой для данного производства.

Однако, опыт работы предприятия показал, что процесс производства агломерата характеризуется низким выходом годного продукта и образованием около 50 % мелочи возврата, требующего дополнительные топливно-энергетические затраты на ее повторное оплавление с целью получения жидкофазной эвтектики, играющего роль связующего при охлаждении аглоспека.

Низкий выход готовой продукции агломерационного цеха Ново-Жамбылского фосфорного завода определяется прежде всего недостаточной прочностью агломерата, что ухудшает технико-экономические показатели его производства и требует решений по повышению выхода годного агломерата с одновременным снижением топливно-энергетических затрат.

В связи с этим повышение прочности агломерата является важнейшей задачей, что требует разработки способов повышения прочности агломерата и улучшения технико-экономических показателей его производства.

Известно, что на ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФЗ) в качестве агломерационного топлива используется коксовая мелочь. Поскольку в настоящее время происходит резкое удорожание стоимости кокса, что для решения данной проблемы необходимо изыскание путей замены кокса на более дешевые виды углеродсодержащих материалов.

С точки зрения применения более дешевых видов топлива представляют интерес внутренние вскрышные породы Ленгерского и других месторождения угледобычи бурых углей.

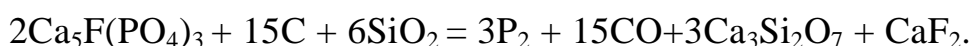
Актуальность темы. В условиях рыночных отношений особую актуальность приобретает внедрение индустриально-инновационных технологий, комплексное и рациональное использование сырьевых и топливно-энергетических ресурсов при одновременном улучшении технико-экономических показателей и экологической безопасности в промышленных регионах Республики Казахстан.

Эти вопросы имеют особое значение и при подготовке сырья перед подачей в руднотермическую печь с целью улучшения качества промежуточной готовой продукции.

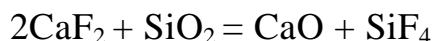
Опыт эксплуатации агломерационного цеха ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФЗ), работающего на агломерата, получаемом путем спекания мелочи фосфорита (0-10 мм), показал, что производство агломерата характеризуется образованием около 50% мелочи возврата из-за низкой прочности агломерата, желтого фосфора в целом, ухудшающем технико-экономические показатели производства. Низкий выход годного агломерата объясняется следующими обстоятельствами. Как известно, в фосфоритной руде важно отношение диоксида кремния к оксиду кальция, называемое модулем кислотности (МК), т.к. соединения этих оксидов определенного эвтектического содержания дают минимальные температуры плавления [18-21]. Шихта для производства фосфора в печах должна иметь «Модуль кислотности», обеспечивающий плавление и сход материала в ванне печи при температуре возгонки фосфора 1623-1770⁰ С [22]. При недостатке SiO₂, в шихту добавляют флюсующие кремнистые добавки, которая используется для повышения текучести фосфорного шлака при выпуске его из реакционной зоны через шлаковую летку.

Поэтому повышение технико-экономических показателей фосфорного производства с одновременным решением экологических и социальных вопросов промышленных регионов является актуальной задачей требующих изыскания новых способов повышения качества продукции аглопроизводства и снижения нагрузок на окружающую среду, за счет рационального использования сырьевых и топливно-энергетических ресурсов в различных отраслях экономики страны.

Восстановление фосфора из фосфоритной шихты осуществляется при нагревании ее в печи до 1400-1600⁰ С и выражается уравнением:



Избыток свободного кремнезема, введенный в шихту сверх количества, необходимого для протекания реакции:



способствует выделение фтора в виде SiF_4 . Чтобы предотвратить выделение SiF_4 в газовую фазу количество свободного кремнезема должно быть строго определенным и оптимальным. С повышением М.К. (увеличением содержания свободного кремнезема) механическая прочность окатышей снижается из-за возрастания количества стеклофазы, имеющей аморфную структуру, характеризующую хрупкость [23]. В этой связи получение офлюсованного агломерата с улучшенными прочностными показателями и технологическими свойствами с использованием отходов различных предприятий имеет актуальное значение. Одними из таких отходов являются некондиционные никель-, кобальтсодержащие неодоокисленные руды и внутренние вскрышные породы угледобывающей промышленности. Использование этих отходов позволит в фосфорной подотрасли получать офлюсованный агломерат, что снижает в последующем использование минеральных кварцитов.

В связи с требованиями защиты окружающей среды и дефицитом топлива встает вопрос утилизации углеродсодержащих отходов с использованием их в различных отраслях промышленности. В настоящее время на предприятиях угледобывающей промышленности Казахстана накопилось огромное количество углеродсодержащих отходов, которые по физико-химическим свойствам могут быть рассмотрены как топливный компонент в смеси с коксовой мелочью. Представляют интерес внутренние вскрышные породы Ленгерского месторождения как более дешевый вид топлива. Использование этих отходов промышленности в качестве топлива в процессе агломерации фосфоритной мелочи несомненно повысит технико-экономические показатели производства агломерата.

Происходит снижение выхода мелочи класса менее 6 мм на 15-20% (отн.) по сравнению с существующей технологией агломерации мелочи фосфоритов за счет содержания во внутренних вскрышных породах угледобычи углерода (до 50%) и увеличения количества жидкофазной эвтектики за счет легкоплавких компонентов никель-кобальтсодержащей руды (НКР).

Замена части кварцита, используемого в качестве флюса на никель-кобальтсодержащую руду и внутренние вскрышные породы, в составе которых около 45 % кремния, а также перевод Ni, Co, Cr из руды в феррофосфорный сплав по более высокой цене позволит значительно улучшить технико-экономические показатели фосфорного производства.

Таким образом, разработка малоотходной и ресурсосберегающей технологии подготовки сырья и переработки отходов различных производств, обеспечивающей исключение применения кварцитовой руды и одновременное получение офлюсованного агломерата с улучшенными

прочностными показателями и технологическими свойствами является одной из актуальных задач фосфорной подотрасли.

Научная новизна работы. Работа выполнена на основании договоров с Министерством образования и науки №257, №50 и №1489 по теме: «Разработка технологии производства высококачественных агломератов из отходов фосфорной и металлургической промышленности с получением легированного феррофосфора, содержащего Co, Ni и Mn» на 2010-2012 г.

В работе получены следующие новые научно-технические результаты:

- разработаны научные принципы создания нового производства фосфоритного агломерата с использованием отходов металлургической и угледобывающей промышленности Казахстана;

- исследованы физико – химические свойства составов шихты для агломерационного обжига фосфоритной мелочи с использованием никель-кобальтовой руды и отходов угледобычи;

- произведен расчет и обоснование оптимального состава агломерации содержащей в качестве добавки и создающей экзотермический и укрепляющий эффект внутренние вскрышные породы, образующиеся при добыче углей, и некондиционную недоокисленную никель-кобальтовую руду Щедертинского месторождения Павлодарской области. Определено, что оптимальными значениями состава аглошихты являются (в %): фосфориты - 55-67; никелькобальтсодержащие руды – 3-17 и внутренние вскрышные породы – 3-17, твердое топливо (мелочь металлургического кокса) – 3-5 и возврат мелочи агломерата – 14-16.

- на основании экспериментальных исследований сопоставлением газодинамических характеристик фосфоритовой шихты с добавками никель-кобальтсодержащих руд и вскрышных пород угледобычи определено, что они имеют лучшую газопроницаемость по сравнению с шихтой, содержащей только коксовую мелочь;

- изучены физико-химические и физико-механические свойства продуктов обжига в зависимости от температуры, продолжительности и соотношения кокса к вскрышной породе.

Практическая значимость работы

- рассмотрены состояние сырьевой базы и использование ее для производства фосфора, а также перспективы создания эффективных ресурсосберегающих технологий подготовки сырья и переработки отходов различных производств;

- проведено исследование термодинамической вероятностей протекания наиболее вероятных реакции в процессе агломерации фосфатно-кремнистой мелочи с флюсующими добавками в качестве некондиционных никель-кобальтсодержащих руд и внутренних вскрышных пород угледобычи бурых углей;

- разработана малоотходная технология производства фосфоритного агломерата с использованием в качестве флюсующей добавки

некондиционных никель-кобальтсодержащих руд, позволяющей исключить применение кварцевой руды с одновременным получением офлюсованного агломерата, имеющее более улучшенные прочностные показатели и технологические свойства;

- разработана ресурсосберегающая технология подготовки сырья с использованием в качестве топлива внутренних вскрышных пород угледобычи бурых углей Ленгерского месторождения, позволяющая снизить расход дорогостоящего кокса и решить проблему утилизации отхода производства;

- на основе предложенной технологии апробирована опытно-промышленная установка по производству фосфоритного агломерата с использованием в качестве флюсовой добавки – никель-кобальтсодержащих руд и топлива – смеси вскрышных пород с коксовой мелочью на ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФЗ);

- разработано технологическое задание на предпроектную документацию для опытно-промышленного производства фосфоритного агломерата по предлагаемой технологии;

- произведено технико-экономическое обоснование производства фосфоритного агломерата по предложенной технологии.

Результаты диссертационной работы являются основой решения актуальных научно-технических и эколого-экономических проблем комплексного и рационального использования материально-топливно-энергетических ресурсов из отходов производств.

Цель работы. Разработка малоотходной и ресурсосберегающей технологии и технологических основ получения офлюсованного фосфоритного агломерата из промышленных отходов.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- обзор существующих методов подготовки шихты фосфоритной мелочи к электротермической возгонке фосфора и переработке отходов различных производств;

- физико-химические исследования внутренних вскрышных пород угледобычи и некондиционных никель-кобальтсодержащих руд для определения их фазового и минералогического состава;

- исследование термодинамической вероятностей протекания наиболее вероятных реакции в процессе агломерации фосфатно-кремнистой мелочи с флюсующими добавками в качестве некондиционных никель-кобальтсодержащих руд и внутренних вскрышных пород угледобычи бурых углей;

- исследование газодинамических характеристик спекаемого слоя и способа подготовки шихты на показатели агломерационного процесса с определением оптимальной крупности зерен шихтовых материалов;

- изучение фазового и минералогического составов продуктов спекания фосфоритной шихты, содержащих отходы различных производств;

- проведение опытно-промышленных испытаний по проверке и обоснованию полученных результатов;
- разработка технологического задания на опытно-промышленное производство высококачественных агломератов и легированного феррофосфора, содержащего Co, Ni;
- технико-экономическое обоснование предлагаемого способа получения фосфоритного агломерата.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Анализ современного состояния переработки мелочи фосфоритов Каратау в производстве фосфора

В рамках программы развития производства на ближайшую перспективу предусматривается расширение производственного комплекса, реконструкция, модернизация и расширение производственных мощностей действующих производственных предприятий, расширение рынков сбыта продукции. В настоящее время усилия ученых, проектировщиков, конструкторов, а также инженерно-технических работников химических заводов направлены на совершенствование существующих способов подготовки и переработки фосфатного сырья на фосфор, изыскание новых технологических методов получения фосфора, утилизации отходов производства и создание безотходной технологии [141, 142]. Сложность процессов обусловлена качеством исходного сырья, направляемого на переработку [31].

По запасам фосфора Казахстан занимает четвертое место в мире. «У нас имеется 4 млрд. тонн извлекаемых запасов фосфорсодержащих руд, 15 млрд. тонн - прогнозируемых запасов. Казахстан может стать крупнейшим поставщиком химической отрасли. Несмотря на пережитые трудности переходного периода рыночных отношений, отрасль сохранила свой потенциал» - отметил глава государства Н.А.Назарбаев, подводя итоги встречи на Жамбылской земле [24].

Освоение производства фосфата из фосфоритовых руд Каратауского бассейна было связано с необходимостью решения ряда сложных научно-технических задач, обусловленных - качеством исходного сырья, технологии подготовки, фосфатного сырья с использованием нестандартных топливных материалов. Особое место среди этих задач занимают предварительная термическая подготовка и окускование мелких фракций фосфатного сырья.

Специфические особенности фосфатной сырьевой базы, которая характеризуется наличием целого ряда месторождений фосфоритов со сравнительно невысоким содержанием P_2O_5 и сложным минеральным составом, определяют необходимость детального изучения химического и минералогического состава исходной руды, глубоких исследований процессов термической подготовки сырья и переработки его на конечный продукт. Фосфориты Каратау являются сравнительно бедным по P_2O_5 фосфатным сырьем, характеризующимся сложным минеральным составом, высоким содержанием кремнистых и карбонатных минералов, гидратной влаги и других примесей (R_2O , органических остатков, соединений серы, железа), которые отрицательно влияют на процесс получения фосфора в руднотермических печах. Поэтому предварительная термическая подготовка является одним из эффективных способов повышения качества фосфоритов за счет удаления вредных примесей [25].

Актуальность проблемы предварительной термической подготовки и окускования фосфатного сырья Каратау заключается в том, что технологические линии производства желтого фосфора, построенные на первых

трех современных отечественных фосфорных предприятиях, спроектированы для переработки кусковых фосфоритов. На них предусмотрена утилизация лишь небольшого (около 15%) количества фосфоритной мелочи, образующейся при транспортировании руды. При этом мелкие фракции (10-0 мм) добытого из недр фосфатного сырья, отсеянные при производстве кусковой руды, были непригодны для переработки на этих предприятиях и складировались в рудничных отвалах, а средства, затраченные на добычу этой руды, не могли быть полезно использованы. Выход этих фракций на рудниках составляет 35-44%, достигая на отдельных участках 48%). Из этого следует, что при значительно возросшем объеме добычи фосфоритов и производства фосфора вовлечение в электротермию мелких фракций фосфатного сырья с целью более полного его использования представляет собой важную народнохозяйственную задачу. Решение этой задачи связано с усовершенствованием существующих способов термоподготовки сырья и разработкой новых способов получения фосфора [26].

На предприятиях фосфорной промышленности для переработки кусковых фосфоритов утилизируется лишь небольшое количество фосфоритной мелочи. Мелкие фракции класса менее 5 мм, образующиеся в процессе добычи фосфатного сырья из недр, транспортировке и подготовке кусковой руды к технологическому переделу, непригодны из-за нарушения газодинамического режима работы фосфорной печи при получении элементного фосфора.

Для обеспечения необходимой газопроницаемости столба шихты и снижения вероятности спекания ее в верхних горизонтах фосфорной печи они должны быть предварительно превращены в кусковой материал с размером зерен не менее 5-10 мм. Окускованный продукт должен иметь достаточную механическую прочность, не образовывать мелочи при их транспортировке и загрузке в печи, а также обладать хорошей степенью восстановимости. Кроме того, он не должен содержать вредные примеси: влагу, карбонаты, смолистые вещества и др.

По данным [27, 28], выход мелкофракционного продукта рудниках составляет около 35-44%. В связи с этим вовлечение в электротермию фосфора мелких фракции фосфатного сырья, добываемого на рудниках Каратау с целью более полного и рационального их использования, представляет важную экономическую и экологическую задачу. Решение этой задачи связано с усовершенствованием существующих способов термоподготовки сырья и получения желтого фосфора.

В настоящей работе проанализирован опыт окускования мелких фракций и термической подготовки окускованного фосфатного сырья для электротермического производства желтого фосфора.

Существуют пять основных промышленно освоенных способов окускования мелочи сырья: брикетирование на брикет-прессах, конгломерация во вращающихся барабанных печах, гранулирование тонкоизмельченных материалов в тарелках с последующим обжигом

окатышей в обжиговых машинах типа ОЦ и ОК, и агломерация в агломашине типа АКМ-312.

Брикетирование. Суть процесса брикетирования заключается в том, что мелкий сыпучий материал, увлажненный и тщательно перемешанный, подается на прессы, где под давлением 50-100 МПа формируются брикеты прямоугольной, цилиндрической или овальной формы размером от 20 до 150 мм. Необходимая прочность брикетов достигается в результате последующих процессов сушки или высокотемпературного обжига.

Крупность руды для брикетирования не должна превышать 10-12 мм, так как чем руда мельче, тем выше производительность установок и прочность получаемых брикетов.

Для брикетирования применяют прессы различной конструкции: валковые, вальцевые, рычажные, револьверные, кольцевые и конвейерные. Наибольшее распространение получили вальцевые прессы, отличающиеся относительной простотой конструкции и высокой производительностью. В качестве связующими добавок при производстве железорудных брикетов применяют чугунную стружку, концентраты сульфитно-спиртовой барды, каустические магнезии с хлористым магнием и натрием, жидкое стекло, каменноугольный пек, нефтяные битумы, цемент, известь и др. [29, 30].

Процесс сушки и высокотемпературной обработки брикетов производят в туннельных печах [29, с.17]. Иногда для упрочнения брикетов применяют автоклавную обработку под давлением до 10 МПа в контролируемой атмосфере.

Большой интерес вызывает процесс горячего брикетирования железорудных материалов с предварительным частичным их восстановлением [29, с.17; 31, с.15]. Нагретые до 770-1270 К рудные зерна пластифицируются: при последующем процессе прессования происходит сваривание размягченных частиц металлического железа, образовавшегося в результате восстановления, который обеспечивает их достаточно прочное взаимное сцепление.

В фосфорной промышленности процесс брикетирования фосфатного сырья и кремнистых флюсующих компонентов заключается в том, что их размалывают и смешивают со связующим, приготовленным в виде суспензии и увлажненная масса прессуется [32]. Иногда в шихту, приготовленную для брикетирования добавляют и углеродистый восстановитель, брикеты сушат и обжигают. В качестве связующего могут быть использованы глина, каменноугольный пек, сульфатно-спиртовая барда и др.

Однако процесс брикетирования не нашел широкого промышленного применения ни в металлургии, ни в фосфорной промышленности. В нашей стране проводились исследования и эксперименты с применением в качестве связующих каменноугольного пека и битумов. В фосфорной промышленности процесс брикетирования фосфоритной мелочи был исследован в опытных условиях на технологической линии с обжиговой машиной № 5 Чимкентского фосфорного завода в 1976 — 1977 г.г. [33, 34] и не нашел производственного применения.

К недостаткам процесса брикетирования можно отнести низкую производительность и малую стойкость прессового оборудования. Кроме того, в процессе брикетирования из руды не удаляются карбонаты и гидратная влага. Это требует дополнительного процесса их высокотемпературной обработки.

Конгломерация мелочи фосфорита во вращающихся барабанных печах. Одним из промышленно освоенных в последние годы в отечественной фосфорной промышленности технологии утилизации мелких фракций фосфоритов является процесс окускования мелочи во вращающихся барабанных печах, работающих в противотоке газа-теплоносителя и материала, подвергаемого окомкованию или так называемой конгломерации [36].

Сущность процесса окомкования мелочи фосфатно-кремнистого сырья заключается в том, что мелкие фракции материала, нагретые до температуры 1520-1670 К, в зависимости от физико-химических свойств и литолого-минералогического состава, за счет перехода в вязко-пластичное и частично расплавленное состояние обеспечивают сцепление более крупных частиц. В процессе движения комкуемого материала во вращающейся печи рост и уплотнение окомкованного сырья происходит по принципу "снежного кома" [36, с.18].

За рубежом также имеется опыт широкого использования барабанных вращающихся печей для термообработки фосфатного сырья [32, с. 17; 33, с.17].

В США на фосфорных заводах имеется большой опыт по практическим технологиям конгломерации (окомкования) различных видов фосфоритного сырья [37,38].

В отечественной практике процесс конгломерации фосфоритного сырья с одновременной термообработкой был реализован на технологической линии с вращающейся печью 2,2x40 м Шымкентского АО «Фосфор» [39,40].

Гранулирование с последующей термообработкой окатышей. Процесс окомкования тонкоизмельченных материалов с последующим упрочняющим обжигом окатышей (гранул) начал развиваться в 40-х годах в связи с образованием в больших масштабах тонкоизмельченных концентратов глубокого обогащения железных руд. Авторами [31, с.15, 17; 41] установлено, что достаточно прочные окатыши могут быть получены только из материалов крупностью менее 0,1 мм, причем содержание класса 0-0,05 мм в них должно составлять 70-80 %. Для улучшения процесса окомкования и повышения прочности сырых окатышей применяют различные связующие добавки. При окомковании железорудных концентратов в качестве связующего вещества используют 0,5-1 % бентонита, а при получении офлюсованных окатышей в шихту вводят требуемое количество известняка. Крупность применяемых в процессе окомкования добавок и концентрата должна быть одинаковой. После тщательного перемешивания компонентов шихты и увлажнения ее подают на тарельчатые грануляторы, где получают окатыши размером от 10 до 25

мм. Сырые окатыши имеют низкую прочность на раздавливание и выдерживают падение с высоты не более 1 м. Повышение прочности окатышей осуществляется в результате последующего процесса их обжига при температурах 1520-1570 К в тепловых агрегатах различной конструкции.

Процесс обжига окатышей производится на обжиговых машинах конвейерного типа, разделенных по длине на несколько технологических зон при высоте слоя 300-600 мм материала подвергаемого термической обработке кускового фосфорита в смеси комкуемым сырьем. В процессе обжига последовательно протекают процессы удаления влаги, диссоциация карбонатов, твердофазного спекания частиц слагающих окатыши. Тепло, необходимое для нагрева окатышей до заданной температуры и протекания всех физико-химических процессов, вносится в слой потоком газа-теплоносителя. Движение газа, получаемого при сжигании природного газа осуществляется либо за счет отсасывания его из-под слоя, либо в результате нагнетания в слой.

Иногда для процесса обжига окатышей на обжиговых машинах используют тепло от сжигания твердого топлива, накатанного на поверхность сырых гранул [42]. В 1960 г. на руднике Гумбольдт (США) введена в действие фабрика окомкования, на которой для обжига окатышей была применена комбинированная установка: сушку и подогрев осуществляли на облегченной конвейерной машине, а высокотемпературный обжиг - в трубчатой вращающейся печи [43]. Впоследствии такие установки получили значительное распространение.

Некоторые количества окатышей производят при обжиге их в шахтных печах, работающих по принципу противотока. При общем объеме мирового производства железорудных окатышей 251,1 млн. т/год на конвейерных машинах производится 148,31, на комбинированных и шахтных установках - соответственно 73,0 и 29,8 млн. т/год [44].

Существуют также безобжиговые способы получения железорудных окатышей, по которым в концентрат вводят известь или портландцемент. Упрочнение таких окатышей происходит в результате образования гидросиликатов или гидроалюминатов кальция, обладающих связующими свойствами. Для ускорения химико-металлургических процессов окатыши подвергают автоклавной обработке паром под давлением 1-1,5 МПа при температуре 420-470 К. В силу ряда серьезных недостатков этот способ получения окатышей не нашел распространения [9, с.8].

В фосфорной промышленности процесс окомкования тонкоизмельченного фосфатного сырья с обжигом окатышей получил широкое распространение. По такой схеме работают фосфорные заводы Германии, Франции и США.

На фосфорном заводе в Германии при окомковании апатитового концентрата в качестве связующего применяют смесь глиняной суспензии, коттрельного молока и жидкого стекла. При увлажнении и перемешивании апатита с таким связующим образуется пластическая масса, из которой с помощью прессы формируют «колбаски» направляемые в барабанный

гранулятор, где они приобретают форму гранул. Обжиг окатышей осуществляют во вращающейся барабанной печи. После отсева фракции 0-2 мм от обожженных окатышей они поступают в фосфорные печи.

На заводе фирмы «Кнапзак» (Германия) окатыши получают в тарельчатом грануляторе из смеси апатитового концентрата и фторидного фосфорита. Связующее в виде смеси глиняного и коттрельного молока подают непосредственно на гранулятор в процессе окомкования пылевидного материала и полученные окатыши подвергают термической обработке на решетке Леполь, имеющей три зоны: сушки, обжига и выдержки. Температура обжига находится в пределах 1170-1270 К. Обожженные окатыши перегружают на другую холодильную решетку обжиговой машины. После охлаждения и контрольного грохочения товарная фракция окатышей идет на производство фосфора, а мелочь возвращается в начало процесса [86].

На фосфорном заводе во Франции после размол фосфорит увлажняется и поступает на тарельчатый гранулятор. Полученные окатыши подсушиваются, рассеиваются и подаются для обжига на решетку Дуайт-Ллойда. Обожженные окатыши сортируют и куски крупнее 60 мм подвергаются дроблению и направляется для производства фосфора. На фосфорные печи подается материал класса 3-60 мм [86, с.20].

Фирма «Вествако» (США) подвергает гранулированию фосфоритовую мелочь с получением гранул размером 0-50 мм. Процесс получения гранул состоит из четырех стадий: увлажнение, смешивание со связующими добавками и прессование, окатывание спрессованных заготовок в барабане и сушки. После отсева мелочи подсушенные гранулы обжигаются во вращающейся печи, а затем охлаждаются в холодильнике [86, с.20].

На отечественных фосфорных заводах, работающих на кусковых фосфоритах, также имеются установки для окомкования мелочи, образовавшейся при транспортировке и термообработке руды, с получением обожженных окатышей. Процесс обжига производится на обжиговых машинах с решеткой типа Леполь. Причем, одновременно обжигают и кусковую руду, загружаемую непосредственно на решетку, и сырье окатыши, укладываемые верхним слоем. Загруженный на решетку материал последовательно проходит зону сушки, обжига и выдержки. Температура обжига 1170-1270 К. Обожженное сырье после зоны выдержки перегружается на охлаждающую ветвь машины, где охлаждается просасываемым воздухом до температуры 330-350 К. Обожженный материал подается на рассев, откуда фракция 5-50 мм направляется в шихтовальное отделение печного цеха, а мелочь класса 0-5 мм подается на размол и повторную грануляцию [42, с.19].

В качестве связующего используют смесь глиняного и коттрельного молока. Иногда для упрочнения сырых окатышей в связующее добавляют около 0,5% триполифосфата натрия [32, с.17, 18; 45].

Процесс окомкования тонкоизмельченного материала с последующим обжигом окатышей, наиболее целесообразно применять для

тонкодисперсных рудных материалов, к которым другие способы окомкования менее эффективны, что также установлено рядом исследований.

На Шымкентском производственном объединении "Фосфор" отсеvy производства утилизировались путем совместной грануляции фосфоритной и коксовой мелочи [46]. Причем, грануляции подвергается тонкоизмельченный шихтовый материал. При обжиге таких окатышей, за счет тепла сгорания твердого топлива находящегося в окатышах в виде коксовой пыли, температура на поверхности гранул и в слое материала подвергаемого термообработке достигает 1470 К. Это обеспечивает увеличение прочности и снижение топливно-энергетических затрат на процессе термообработки сырья.

Для централизованной поставки фосфорным заводам декарбонизированного сырья на Каратауском химическом заводе, ныне АО «Сары-Тас», входимого в состав была построена фабрика окатышей с уникальной обжиговой машиной ОК - 520/536 Ф [148].

Значительное удорожание указанного процесса подготовки сырья, в связи с необходимостью тонкого измельчения фосфоритной мелочи Каратау, имеющей крупность 0-10 мм лишь с одной целью снова окусковать и получить однородный высокотехнологический промпродукт в виде окатышей, в настоящее время является малоосуществимым.

Агломерация. Одним из промышленно освоенных способов окускования мелочи сырья процесс их агломерации, т.е. спекания на агломерационных машинах. Известны исследования и опыт промышленной эксплуатации агломерационных установок фирмы TVA (США) по спеканию мелких фосфатных материалов, полученных из фосфоритов Теннесси [47].

История развития агломерационного производства довольно богата предлагаемыми методами агломерации и конструкциями устройств для их осуществления. Например, была разработана кольцевая агломерационная машина с центральным газоотводом. Запатентованы способы и конструкции (устройств для агломерации во вращающихся печах. Имеются предложения по агломерации руд в шахтных печах и на установках со взвешенным слоем, получены патенты на производство агломерата с помощью электроэнергии и другие. Однако наибольшее распространение как у нас в стране, так и за рубежом получила агломерация с прососом воздуха сверху вниз на колосниковой решетке конвейерной агломерационной машины [48].

К преимуществам конвейерных прямолинейных агломашин следует отнести непрерывность осуществления процесса спекания, обеспечивающую высокий коэффициент использования оборудования во времени, высокий уровень механизации технологического процесса с возможностью максимальной автоматизации его контроля и управления, относительно простое устройство машины, позволяющее при увеличении ее линейных размеров «получить значительный рост единичной мощности.

Первое строительство небольших чашевых агломерационных установок были пущены в эксплуатацию на таганрогском заводе. При спекании керченской руды производительность цеха составляла 160 т/сут. Пять

спекательных чаш были смонтированы на Днепровском металлургическом заводе. При агломерации колошниковой пыли производительность цеха достигла 600 т/сут [44, с.19].

Первый агломерационный цех в СНГ был построен на горе Благодать у Нижнего Тагила, где было установлено 56 круглых аглочаш площадью спекания 4 м² каждая. На Керченском металлургическом заводе им. Войкова были введены в эксплуатацию первые в стране три агломерационные ленты площадью спекания по 35 м² каждая. В СНГ на пяти агломерационных фабриках работало 16 ленточных агломашин и было произведено 5,9 млн. т. агломерата [48, с.21].

Бурное развитие в бывшем СССР агломерационное производство получило в 70-80-е годы прошлого столетия. По объему производства агломерата СНГ занимает первое место в мире. В этот период создано мощное технологическое агломерационное оборудование и построены новые агломерационные фабрики, в том числе на Новолипецком и Западно-Сибирском металлургических заводах, Карагандинском металлургическом комбинате с агломашинами площадью спекания 312 м². Разрабатываются агломашинны с площадью спекания 650 м².

За рубежом наибольшие успехи в агломерационном производстве достигнуты в Японии, где работают крупнейшие агломерационные машины с площадью спекания 400, 500, 550 и 600 м²; последняя из них является самой крупной в мире. Японскими фирмами разрабатывается конструкция агломашинны с площадью спекания 1280 м². Крупные (до 480 м²) агломерационные машины работают в Бельгии, Франции и ФРГ.

Со времени изобретения процесса агломерации изменилось агломерационное оборудование и технология спекания была значительно усовершенствована. Большой вклад в разработку теории спекания, повышение производительности агломерационных установок и улучшение качества агломерата внесен: советскими учеными и практиками-агломератчиками. Достоянием мировой, практики стали многие мероприятия, разработанные в СНГ: производство офлюсованного и высокоосновного агломератов, использование извести для интенсификации агломерационного процесса, подогрев-агломерационной шихты, двуслойное спекание, комбинированный нагрев спекаемого слоя шихты, стабилизация агломерата по крупности, охлаждение-агломерационного спека на агломашине и др. В настоящее время промышленностью используются способы производства агломерата двух различных основностей, применение кислорода для интенсификации процесса спекания в период зажигания, термическая обработка агломерата [26]. Разрабатываются и проходят промышленные испытания такие мероприятия по увеличению эффективности агломерационного производства, как повышение высоты спекаемого слоя шихты, подача в слой подогретого воздуха, предварительное окомкование или озернение шихт, особенно содержащих тонкоизмельченные концентраты, накатывание части топлива и флюса на поверхность гранул шихты. В связи с дефицитом коксовой мелочи ведутся интенсивные исследования по изысканию других видов

агломерационного топлива и промышленные испытания эффективных заменителей металлургического кокса. Предстоит разработать и освоить методы производства металлизированного агломерата, двухзонной агломерации с обогащением воздуха кислородом, спекание шихт под давлением. Из зарубежной практики известны исследования и опыт промышленной эксплуатации агломерационных установок фирмы TVA (США) по спеканию мелких фосфатных материалов, полученных из фосфоритов Теннесси [48, с.21, 22].

Процессу агломерации подвергались продукты промывки и обогащения фосфоритов Теннесси, так называемые пески трех разновидностей. На основе положительных результатов лабораторных исследований агломерации фосфорного сырья во вращающейся печи для этого процесса после реконструкции была предложена одна из вращающихся печей для обжига известняка.

Основная трудность, возникающая при агломерации во вращающихся печах - это образование настелей на футеровке барабанной печи, которые необходимо удалять через каждые 5-6 часов работы агрегата. Серьезные затруднения вызывают образование спеков, которые требуют остановки печи для их удаления, а также большой износ футеровки печи [49].

Фирмой TVA велась разработка технологии агломерации этих материалов класса менее 10 мм на колосниках решетки с прососом воздуха через спекаемый слой шихтового материала. По результатам лабораторных исследований был спроектирован завод с полным циклом производства фосфоритового агломерата этим способом.

Агломерационная машина имела 5 вакуум-камер с разрежением в них 350-400 Па. Высота спекаемого слоя шихты изменялись от 60 до 120 мм. Оптимальное содержание углерода в шихте составляло 6,0 %, а удельная производительность агломерационной машины 0,36 т/м • ч.

В СНГ исследования по агломерации мелких фосфоритовых руд на колосниковой решетке с прососом воздуха через спекаемый слой шихты проводились с 1960 г. [50, 51]. На основе результатов лабораторных исследований институтом Уралмеханобр, г.Свердловск (бывшего СССР) предложен способ получения фосфора из офлюсованного фосфоритового агломерата [52].

С 1971 г. ЛенНИИГипрохимом, с участием Уралмеханобр, ПО «Техэнергохимпром» (г.Москва), ТОО «КазНИИГипрофосфор» и других организаций и промышленных предприятий, были развернуты широкие исследования процесса агломерации фосфоритовой мелочи бассейна Каратау и проектирование промышленного производства агломерата [53]. В Республике Казахстан проведены полупромышленные испытания процесса агломерации на опытной обжиговой машине Соколовско-Сарыбайского горно-обогатительного комбината РК (1971 г.) и переработкой полученного агломерата в опытной фосфорной печи Чимкентского ПО «Фосфор». Промышленная проверка этой технологии осуществлена в 1972 г. на агломашине с площадью спекания 50 м² [54]. Пригодность агломерата для

производства фосфора проверена в РФ на промышленных фосфорных печах ПО «Куйбышевфосфор» [55].

Наряду с указанными испытаниями для разработки физико-химических основ теории агломерации фосфоритов ЛенНИИГипрохимом совместно с другими институтами проводились исследования процессов, протекающих в спекаемом слое агломерационных шихт, изыскание путей интенсификации процесса спекания и повышения качества фосфоритного агломерата [48, с.21-23].

Полупромышленная проверка разработанных в лабораторных условиях мероприятий и отработка технологии спекания различных разновидностей фосфатного сырья и композиций агломерационных шихт проводились на опытной агломерационной машине, с площадью спекания 5,2 м² на ПО «Куйбышевфосфор» [55, с.24].

Результаты этих исследований и испытаний легли в основу осуществления ныне действующей технологии окускования рудной фосфоритной мелочи на Ново-Джамбулском фосфорном заводе в агломашинах типа АКМ – 312, ныне ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФЗ).

При спекании фосфоритной мелочи крупностью 10-0 мм показатели агломерации находились в следующих пределах [52]. :

- вертикальная скорость спекания (11,5-12,5), мм/мин;
- выход годного агломерата (68,5-72,8), %;
- удельная производительность (0,59-0,61), т/м²-ч;
- содержание фракции 5,0 мм после испытания в барабане (62-67,2), %;
- содержание СО₂ в агломерате (0,15-0,50), %.

Исследования показали, что при увеличении крупности исходной руды свыше 10 мм, вследствие улучшения газопроницаемости, вертикальная скорость спекания повышается и для определенного предела наблюдается рост удельной производительности аглоустановки. Также доказано, что механическая прочность агломерата с повышением крупности руды снижается и получение более прочного агломерата из фосфорита более крупного размера требует увеличения расхода топлива. Оптимальным содержанием углеродов шихте, соответствующим максимуму производительности агломерационной установки и прочности агломерата при прочих равных условиях, является 6,0-7,0 % [56].

1.2 Физико-химические свойства шихтовых материалов, применяемых в процессе агломерации

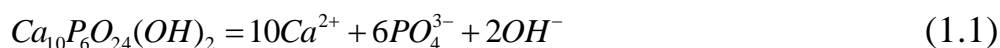
1.2.1 Краткая характеристика месторождений фосфоритов Каратау

Производство желтого фосфора связано со значительным удельным расходом фосфатного сырья и электроэнергии. Поэтому для фосфорной подотрасли особенно актуально радикальное улучшение индустриально-инновационных технологий использования природных ресурсов, техногенного сырья, материалов, топлива и энергии на всех стадиях —

добычи, комплексной переработки сырья, выпуска и использования конечной продукции.

В настоящее время в мире известно более 20 крупных месторождений фосфоритов [71], одним из которых является фосфоритоносный бассейн Каратау, расположенный на территориях Жамбылской и Южно-Казахстанской областей Республики Казахстана вдоль северо-восточного склона хребта Каратау. Фосфориты бассейна Каратау относятся к группе геосинклинальных осадочных фосфоритов, залегающих пластами мощностью от 5 до 15-20 м [72].

До 1937 года господствовала гипотеза происхождения фосфоритов, которая объясняла их образование массовым захоронением отмерших морских организмов, содержащих фосфор. В более поздних работах [71, с.25; 73, 74] указывается на возможность формирования фосфоритов бассейна Каратау в зонах смешения глубинных морских вод, несущих фосфаты, с щелочными водами коры выветривания островов и материков. Осаждение из насыщенного раствора при этом может происходить в результате увеличения концентраций одного или нескольких ионов диссоциируемого вещества. Например, для гидроксилapatита, являющегося метастабильной фазой фосфата, уравнение диссоциации имеет вид:



Из уравнения (1.1) видно, что химическое осаждение фосфатов из морской воды может происходить в результате увеличения концентрации ионов Ca^{2+} , PO_4^{3-} или OH^- как каждого в отдельности, так и в любых их сочетаниях. Процессу формирования фосфатов сопутствуют реакции осаждения кремнезема, карбонатов магния, кальция и других химических компонентов. Пространственная локализация зон с максимальным накоплением продуктов каждой из этих реакций может не совпадать одна с другой. Исходя из этого Б.М. Гиммельфарбом [74, с.25] и П.Л. Безруковым [75] установлена следующая последовательность расположения зон фосфоритовых отложений Каратау (снизу вверх):

1. Горизонт нижних доломитов, залегающий на кремнистых сланцах каройской свиты и сложенный конгломератовидными карбонатными породами. В кровле горизонта местами наблюдается маломощный прослой фосфорита;

2. Кремневая пачка, отличающаяся постоянной повышенной фосфатизацией, которая связана как с фосфатными зернами рассеянными в кремнях, так и с многочисленными, часто очень тонкими (до долей миллиметра) прослойками кремнистых фосфоритов;

3. Фосфато-кремневая пачка, состоящая из чередования прослоек фосфоритов и фосфатных кремней;

4. Нижняя карбонато-фосфатная пачка, отличающаяся наличием высококачественных фосфоритов и повышенной карбонатностью ;

5. Фосфатно-кремнисто-сланцевая толща, состоящая из слоев

кремнистых сланцев и кремнистых фосфоритов;

6. Верхняя карбонатно-фосфатная пачка, представленная толщей карбонатных фосфоритов с развитием фосфоритных конгломератов;

7. Мощная толща карбонатных пород тамдинской свиты с резкой границей, расположенная выше. В основании имеется пачка конгломератовидных доломитов, сильно обогащенных обломочным материалом, как терригенным, так и из пород фосфатной толщи.

Такое неоднородное расположение фосфоритовых отложений в недрах бассейна Каратау свидетельствует о непостоянстве содержания в них основных химических компонентов (P_2O_5 , CaO, MgO, SiO_2 , CO_2), сложности и многообразии форм связи фосфата с другими минералами [76-84].

По данным работ [78-81, с.26] руды бассейна Каратау представлены в основном фосфоритами зернистой и оолитово-зернистой структур. Фосфатные зерна состоят из слабораскристаллизованного (до почти изотопного) фосфата, а фосфатное вещество фосфоритов представлено фторапатитом, а также франколитом и курскиком [82-83, с.26], которые являются изоморфными разновидностями фторапатита, где фосфор частично замещен углеродом.

В фосфоритах бассейна Каратау наряду с фосфатными зернами содержатся и не фосфатные зерна: кварц, полевые шпаты, слюда и т.д. Однако, их содержание не превышает 3-5 % в общей массе.

Зерна и оолиты в фосфоритах сцементированы фосфатными и не фосфатными цементами. В состав цемента входят, в основном, фосфат, карбонат и халцедон. Реже встречается цемент смешанного состава: фосфатно-карбонатный, кремнисто-фосфатный, кремнисто-карбонатный или фосфатно-кремнисто-карбонатный, представляющий тонкую смесь указанных компонентов [79,80,84, с.26].

Основные промышленные ресурсы бассейна Каратау (80 %) сосредоточены на пяти главных рудниках: Жанатас, Кок-Джон, Тьесай, Аксай, Чулактау, которые характеризуются большой протяженностью и наличием продуктивных пластов подсчетов составляют 1,2 млрд. т [69]. Фосфатное вещество по химическому составу и параметрам кристаллической решетки относится к фторкарбонатапатиту. Установлено, что для фосфатного вещества фосфоритов Каратау характерны постепенные переходы от $Ca_{10}P_6O_2P_2$ к $CaP_4C_2O_22 (F, OH)_4$, что обусловлено способностью замещения в кристаллической решетке минералов части атомов на углерод и гидроксиды [86, с.20].

Цемент фосфоритов представлен, в основном, доломитом и кальцитом. Последние образуют также микровключения в фосфатных зернах и в основной массе фосфатно-кремнистых сланцев и кремней.

С ростом глубины залегания фосфоритных пластов соотношение доломита и кальцита постепенно меняется. Так, в рудах поверхностной зоны (месторождение Аксай) содержание кальцита составляет 50 % от общего количества карбонатов в фосфоритном пласте. Рудные пласты на глубине 50-60 м представлены уже 35 % карбонатов, а при 100 м глубине карбонаты

практический переходят в доломиты. Нерастворимый остаток (н.о.) представлен главным образом халцедоном и кварцем, а также полевыми шпатами и гидрослюдами.

Карбонатно-фосфатные руды на 70-85 % состоят из наиболее прочных грубо плиточных и массивных фосфоритов, фосфатно-кремнисто-карбонатные на 70 % - из плиточных разновидностей, а пелитоморфно-кремнистые, содержат до 35 % тонкоплитчатых и листовых пород.

Месторождения фосфоритов Каратау характеризуются сложным строением, значительной протяженностью и мощностью продуктивных пластов, запасы руд в которых составляют более 1260 млн.т. [85]. Основным показателем, определяющим ценность фосфоритов, это содержание P_2O_5 . По химическому составу в недрах основных месторождений содержание P_2O_5 превышает 24%, но за счет разубоживания в процессе добычи содержание P_2O_5 в товарной руде снижается до 22-23 %. Снижение P_2O_5 в руде приводит к повышению удельного расхода электроэнергии. Так по данным фирмы TV A (США), уменьшение содержания P_2O_5 в шихте на 1%, в процессе возгонки фосфора приводит к повышению расхода электроэнергии на 2,5% [86, с.20,26; 22, с.10]. Принципиально важно в фосфоритной руде отношение диоксида кремния к оксиду кальция, называемое «модулем кислотности», так как соединения этих оксидов определённого эвтектического содержания составляют минимальные температуры плавления [86, с.20,26; 87]. Загружаемая в печь шихта должна иметь «модуль кислотности», обеспечивающий плавление и сход материала в ванне печи при температуре возгонки фосфора 1623 - 1770 К. При недостатке оксида кремния в шихту добавляют флюсующие кремнистые добавки, что естественно снижает содержание P_2O_5 в шихте. Находящийся в фосфоритах глинезем положительно влияет на восстановление апатита в сторону образования фосфора, но в меньшей степени, чем кремнезем [89].

Для разложения присутствующих в фосфоритах карбонатов кальция и магния требуется добавочное количество энергии, а образующийся при этом диоксид углерода взаимодействует с углеродом кокса шихты, увеличивая его удельный расход. При этом, за счет разрушения фосфоритов, уменьшается прочность руды и образуется мелочь, которая ухудшает газопроницаемость слоя шихты в руднотермической печи [90, 91].

По данным работ [92, 93] руды бассейна Каратау представлены в основном фосфоритами зернистой и оолитово-зернистой структур. Фосфатные зерна состоят из слабораскристаллизованного (до почти изотопного) фосфата, а фосфатное вещество фосфоритов представлено фторапатитом, а также франколитом и курскином [94,95], которые являются изоморфными разновидностями фторапатита, где фосфор частично замещен углеродом.

Исходя из особенностей вещественного состава фосфоритной руды Каратау подразделяются на 6 основных промышленных типов [96]:

1. Субмономинеральные руды, состоящие из оолитов фосфата с незначительным содержанием тонкодисперсных включений.

2. Карбонатные фосфатные руды, отличающиеся высокой карбонизацией (CO_2 7-10%) и меньшим содержанием P_2O_5 (24-27%) и нерастворимого остатка (7-15%).

3. Кремнисто-карбонатные руды с повышенным содержанием нерастворимого остатка (15-22%) и пониженным содержанием CO_2 (6-9%) и P_2O_5 (22-25%).

4. Пелитоморфно-кремнистые фосфатные руды. По содержанию P_2O_5 они близки к рудам второго типа.

5. Кремнисто-сланцевые фосфоритные руды с содержанием P_2O_5 (16-18%). Содержание CO_2 карбонатов в этих рудах составляет 5%, а нерастворимого остатка достигает 40%>.

6. Метаморфизованные фосфоритные руды. По среднему химическому/составу они близки к обычным кремнисто-карбонатным рудам.

Состав и качество фосфоритных руд различных месторождений непостоянны даже в пределах одного пласта, особенно по количественному по отношению минералов и характеру взаимоотношения фосфата с карбонатами кремнеземом. Средний минеральный состав трех основных месторождений бассейна Каратау [26, с.16; 97] представлен в таблице 1.

Минералогическая природа фосфатного вещества фосфоритов изучается давно, однако единого мнения по этому вопросу до настоящего времени не имеется. Предметом дискуссии является природа CO_2 , в составе тонко дисперсных механических или адсорбированных примесей. При этом считалось, что основным фосфатным минералом является тонкодисперсный фторапатит $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$ [25, с.15].

В фосфоритах бассейна Каратау наряду с фосфатными зернами содержатся и не фосфатные зерна: кварц, полевые шпаты, слюда и т.д. Однако, их содержание не превышает 3-5 % в общей массе.

Зерна и оолиты в фосфоритах сцементированы фосфатными и не фосфатными цементами. В состав цемента входят, в основном, фосфат, карбонат и халцедон. Реже встречается цемент смешанного состава: фосфатно-карбонатный, кремнисто-фосфатный, кремнисто-карбонатный или фосфатно-кремнисто-карбонатный, представляющий тонкую смесь указанных компонентов [98].

Фосфатное вещество по химическому составу и параметрам кристаллической решетки относится к фторкарбонатапатиту. Установлено, что для фосфатного вещества фосфоритов Каратау характерны постепенные переходы от $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$ к $\text{CaP}_4\text{C}_2\text{O}_2(\text{F}, \text{OH})_4$, что обусловлено способностью замещения в кристаллической решетке минералов части атомов на углерод и гидроксиды [99].

Цемент фосфоритов представлен, в основном, доломитом и кальцитом. Последние образуют также микровключения в фосфатных зернах и в основной массе фосфатно-кремнистых сланцев и кремней.

Карбонатно-фосфатные руды на 70-85 % состоят из наиболее прочных грубо плиточных и массивных фосфоритов, фосфатно-кремнисто-

карбонатные на 70 % - из плиточных разностей, а пелитоморфно-кремнистые, содержат до 35 % тонкоплитчатых и листовых пород.

Средний минеральный состав трех основных месторождения бассейна Каратау представлен в таблице 1 [100].

Основной показатель, определяющий ценность фосфоритов, это содержание P_2O_5 . По химическому составу в недрах основных месторождений содержание P_2O_5 превышает 24%, но за счет разубоживания в процессе добычи содержание P_2O_5 в товарной руде снижается до 22-23 %. Снижение P_2O_5 в руде приводит к повышению удельного расхода электроэнергии. Так по данным фирмы TVA (США), уменьшение содержания P_2O_5 в шихте на 1%, в процессе возгонки фосфора приводит к повышению расхода электроэнергии на 2,5% [100, 22, с.10].

Для разложения присутствующих в фосфоритах карбонатов кальция и магния требуется добавочное количество энергии, а образующийся при этом диоксид углерода взаимодействует с углеродом кокса шихты, увеличивая его удельный расход. При этом, за счет разрушения фосфоритов, уменьшается прочность руды и образуется мелочь, которая ухудшает газопроницаемость слоя шихты в руднотермической печи [22, с.10, 29; 101].

Особые требования предъявляются к грансоставу компонентов шихты. Учитывая практику работы фосфорных производств можно сформулировать ряд соображений [93, с.27] по обоснованию необходимого грансостава фосфорита перед электровозгонкой фосфора. Размер кусков должен обеспечить беспрепятственный и равномерный выход выделяющихся из ванны печи газов при незначительном гидравлическом сопротивлении. За время схода шихты в печи, до поступления непосредственно в зону расплава, куски должны прогреться до температуры процесса (1673 К). Расходы на дробление кусков и окомкование мелочи должны быть минимальными.

Не менее важно влияние на показатели работы фосфорной электропечи оказывают прочность и термостойкость компонентов шихты, в том числе фосфорита. Куски не должны разрушаться при быстром повышении температуры. Кроме статических нагрузок от слоя шихты материал при движении получает дополнительные динамические напряжения. Поэтому проводят оценку прочности материалов на сжатие, истирание и удар в стандартном барабане.

В связи с приведенными требованиями фосфориты должны подвергаться ряду технологических операций, включающих усреднение от забоя до подачи в печь, позволяющие свести до минимума колебания по основному компоненту, дробление и грохочение, окускование мелких фракций, высокотемпературный обжиг.

Более детальные исследования и разработка требований к качеству исходной фосфоритной руды и к компонентам шихты для возгонки фосфора приведены в работах [104].

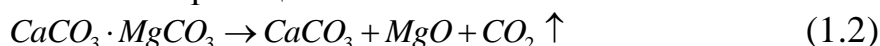
Для повышения мощности фосфорной печи и улучшения технико-экономических показателей производства фосфора фосфоритную руду

Таблица 1 — Минеральный состав руд основных промышленных месторождений Каратау, вес. % [97, с.28]

Минерал	А к с а й		Чулактау		Верхний + глубокие зоны	Джанатас		Пласт поверх- ностные зоны
	Глубокие зоны	Поверх- ностная зона	Кремнисто- карбонатные руды	Метамор- физован- ные руды		Нижний пласты поверхностные зоны	Средний Глубокие Зоны	
Апатит	0,2	0,5	2,1	20,0	0,2	0,5	0,4	1,0
Фторкарбонатапатит	59,0	62,0	60,0	43,3	64,4	67,5	42,0	46,3
Доломит	16,5	7,5	14,0	11,0	11,0	3,2	8,3	1,3
Кальций	—	5,8	0,1	5,0	—	4,9	-	1,0
Халцедон	2,5	2,5	4,4	4,0	6,2	5,2	23,0	22,1
Кварц	6,5	6,3	6,0	5,6	7,0	7,0	9,0	8,0
Полевой шпат	4,4	4,4	3,7	3,7	3,5	3,5	5,0	5,0
Гидрослюды	7,9	7,5	5,6	1,8	4,9	4,2	9,3	11,8
Силикаты магния	0,5	0,5	2,0	3,0	0,3	0,3	0,3	0,3
Пирит и марказит	0,7	0,1	0,8	0,8	0,8	0,2	0,8	0,2
Гидроксиды железа	-	0,5	-	-	-	0,5	-	0,5
Г и и с	-	1,6	-	-	-	1,2	-	1,2
Органическое вещество	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
Прочие (по разности от								
100%)	1,6	1,0	1,2	1,7	1,5	1,6	1,7	1,1

необходимо подвергнуть предварительной термообработке, с целью удаления поверхностной и кристаллогидратной воды, органических веществ, диоксида углерода и фтора и обеспечить определенный гранулометрический состав.

Изменения в составе фосфоритов при нагревании подробно изучены в работах [105-107]. Удаление гигроскопической влаги происходит в основном до 470 К, для полевых шпатов — до 500К, а для слюды (мусковита) до 770 К. Удаление конституционной влаги в гипсе завершается при 420 К, в каолините — при 820 К, в мусковите — при 920 К. Разложение и выгорание органических примесей наблюдается при 770 – 810 К. Однако, наиболее важные процессы протекают при более высоких температурах обработки. Так для разложения доломита по реакции:



необходимо температура выше 970 К, а разложение кальцита по реакции

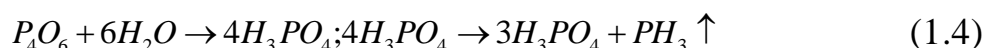


завершается при 1210 К. Образование силикатов кальция происходит при более значительных температурах - свыше 1320 К.

Другие компоненты шихты для производства фосфора (кварцит и кокс) обычно только сушат от поверхностной влаги и подвергают грохочению с отсевом мелких фракций.

Удаление вредных примесей проводится с целью ограничения побочных реакций при электровозгонке фосфора, которые вызывают потери фосфора и его качества.

Наличие H₂O и CO₂ в газовой фазе в верхней зоне печи приводит к окислению паров фосфора до P₄O₆ и P₄O₁₀ [108]. Затем P₄O₆ взаимодействуя с водой, образует ядовитый и пожароопасный газ фосфин, по реакции:



Образовавшийся фосфин не конденсируется при орошении водой в башнях горячей и холодной конденсации и, уходя с отходящими печными газами, приводит к потере фосфора. Кроме того, оксиды фосфора и пары фосфорной

кислоты, реагируя с возгонами щелочных металлов и оксидами фосфатно-кремнистой пыли, выносятся газовым потоком из электропечи в виде тонкодисперсных фосфатов [109].

Переработка в электропечи фосфорита без предварительной термообработки приводит к дополнительному расходу электроэнергии [110], а взаимодействие H₂O и CO₂ с углеродом восстановителя увеличивает удельный расход металлургического кокса. При этом одновременно увеличивается объём печных газов, соответственно возрастает их скорость и температура, что снижает выход и качество получаемого фосфора за счет образования повышенного количества фосфорного шлама [108-111].

Для поддержания необходимой газопроницаемости слоя шихты в электропечи и снижения запыленности печных газов, для улучшения теплообмена отходящих газов и шихты размер частиц компонентов шихты должен находиться в пределах 5-70 мм. [32, с. 18, 20; 113].

В процессе добычи и подготовки товарных фосфоритов на рудниках скапливается 45-48% рудной мелочи, при транспортировке и обжиге фосфоритов в производстве фосфора образуется дополнительное количество мелочи. Поэтому общее количество некондиционной мелочи для производства фосфора составляет 55-60% от добытой рудной массы [115,116] в зависимости от геологического строения различных участков месторождения фосфоритов, их прочностных свойств и вещественного состава поэтому эта мелочь непригодна к возгонке фосфора без предварительного окомкования.

1.2.2 Химический состав фосфоросодержащих сырьевых материалов

Данные о химическом составе наиболее характерных проб кускового фосфорита и фосфоритной мелочи (таблица 2) показывают, что в фосфоритной мелочи содержание P_2O_5 несколько меньше [95, с.27].

Значительное содержание глинозема в мелочи фосфорита объясняется тем, что минералы глинозема, содержащиеся во вмещающих породах при дроблении и измельчении, имея более низкую прочность переходят в глинистый отсев, обогащая его оксидом алюминия.

Содержание фтора в фосфоритной мелочи меньше, чем в кусковом фосфорите. Это, видимо, объясняется сравнительно меньшим содержанием фторапатита в фосфоритной мелочи. В мелочи фосфорита содержание Fe_2O_3 больше по сравнению с его содержанием в кусковом фосфорите. Повышенное содержание щелочей в фосфоритной мелочи (с глиной) предопределяет сравнительно низкие температуры ее плавления.

В таблицах 3 и 4 представлены данные, характеризующие зависимость химического состава от гранулометрии фосфоритной пробы и кокса. В крупных фракциях содержание P_2O_5 значительно больше, чем в мелких фракциях. Количество P_2O_5 и CaO постепенно уменьшается с уменьшением размеров зерен. Чем меньше размеры частиц, тем больше проба обогащается кремнеземом [95].

Фосфат связан с CaO минералами, по-видимому, карбонатами в соде $Ca_3P_2O_8 \cdot xCaCO_3 \cdot yCa(OH)_2$ в соответствии с формулами карбонат- или гидроксилпатита (франколита, курскита). В мелочь переходят кварцитные (SiO_2) и глинистые породы (Al_2O_3 , Na_2O , K_2O). Свободный CaF_2 тесно связан с фосфатным веществом и в мелочь при дроблении не переходит. Фосфатные зерна, содержащиеся в мелочи, меньше содержат свободного фтора.

Таблица 2 - Сравнительный химический состав характерных проб кускового фосфорита и фосфоритной мелочи [95, с.27, 32]

Пробы	Химический состав, %												
	P ₂ O ₅	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F	п.п.п.	R ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	CaO+MgO	MgO
Фосфорит кусковой	23,87	17,64	40,01	3,09	1,47	1Д1	2,51	7,83	0,92	0,61	0,105	0,553	12,948
Фосфорит кусковой	21,78	20,32	37,05	2,36	1,52	1,92	1,93	9,71	1,24	0,56	0,088	0,552	11,026
Фосфорит кусковой	24,00	14,85	42,15	3,77	0,42	0,44	2,60	10,86	0,41	0,44	0,108	0,522	11,180
Фосфорит кусковой	21,34	21,04	38,04	4,53	0,56	0,59	2,47	10,42	0,60	0,47	0,115	0,501	8,390
Мелочь фосфоритная	20,56	19,36	37,03	2,82	2,91	1,96	2,03	11,12	1,46	0,56	0,098	0,515	13,131
Мелочь фосфоритная	19,11	23,32	36,26	3,31	2,93	1,63	1,98	10,07	0,83	0,42	1,103	0,482	10,954
Мелочь фосфоритная	19,75	21,43	35,02	3,12	2,35	2,24	2,06	10,58	1,15	0,49	0,104	0,517	11,224
Мелочь фосфоритная	20,14	18,98	35,41	3,80	2,54	2,58	2,08	12,01	1,60	0,51	0,103	0,513	9,318

Таблица 3- Химический состав фосфоритной пробы различного гранулометрического состава [76, с.26]

Гранулометрический состав, мм	Химический состав, %									
	P ₂ O ₅	SiO ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	п.п.п.	SO ₃	K ₂ O+Na ₂ O	F
+5,0	24,86	16,71	39,11	2,04	1,87	1,72	9,47	0,86	0,49	2,78
5-3,0	23,51	17,05	39,21	1,35	1,86	2,41	10,05	1,31	0,55	2,70
3-1,0	22,99	17,91	38,56	1,74	1,60	2,57	10,07	1,20	0,77	2,43
1-0,5	22,01	21,06	34,56	1,72	1,93	2,40	11,45	1,61	1,29	1,97
0,5-0,1	20,80	21,51	33,40	2,80	1,98	2,70	12,40	1,31	1,48	1,80
-0,1	20,58		32,74	2,72	1,59	2,33	13,04	1,79	1,50	1,71

Таблица 4 - Химический состав кокса различного гранулометрического состава [78, с.26]

Химический состав, %										
Фракция, мм	п.п.п.	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O+Na ₂ O	I
+5,0	86,64 90,31	9,03 8,94	0,82	0,69 0,59	0,40	1,31	-	-	-	98,25
+3,0	89,40 84,87		0,75							
+ 1,0	90,24 87,14									
+0,5										
+0,1										
-0,1										

Содержание фтора в фосфоритах бассейна Каратау тесно связано с содержанием P_2O_5 . Причем, чем больше P_2O_5 , тем больше фтора. Это обусловлено изменением содержания фторапатита в различных фракциях, которое, как отмечалось выше, уменьшается с повышением дисперсности фракции.

1.2.3 Исследование физико-химических процессов разложения гидратов и карбонатов методом дифференциально-термического анализа

Фосфатное вещество фосфоритов Каратауского бассейна представлено главным образом фторкарбонатапатитом, состав которого в зависимости от степени изоморфного замещения PO_4 на CO_3 (ОН, F) изменяется от чистого фторапатита – $Ca_{10}P_6O_{24}F_2$ до $Ca_{10}P_4C_2O_{22}$ (ОН, F)₄ [94]. Теоретическое содержание CO_2 в составе минерала франколита составляет 3,8%. По данным [116] в реальных образцах фосфатного вещества фосфоритов Каратау содержание CO_2 изменяется от 0,84 до 2,82%.

Исследованиям процессов диссоциации карбонатсодержащих компонентов, дегидратации гидратированных минералов, а также твердофазных взаимодействий, протекающих в фосфоритах при термической обработке, посвящены многие работы [116, с.35]. Изучение образцов фосфоритов различных месторождений показало следующие результаты: вода удаляется при нагревании до $660^{\circ}C$, при этом дегидратируются минералы группы слюд, глинистые, гипс, гидроксиды железа, до $250^{\circ}C$ удаляется адсорбционная и кристаллизационная вода, а при $250-600^{\circ}C$ - конституционная вода минералов, но в зависимости от характера примесей. Этот процесс может иногда продолжаться до $1000^{\circ}C$. При $500-900^{\circ}C$ происходит декарбонизация магнезита, доломита, кальцита и частично карбонатсодержащего фосфатного вещества; разложение пирита и образование сульфатов железа протекает при $400-750^{\circ}C$; выгорание органических примесей происходит при $260-600^{\circ}C$.

При термической обработке фосфоритов происходят следующие физико-химические процессы: удаление гигроскопической влаги при $370-390K$, разложение фосфатного вещества исходного сырья при $870K$ с выделением химически связанной влаги, диссоциация карбоната магния при $950-1000 K$ максимум выделения при $\sim 1000K$, диссоциация карбоната кальция при $1150-1270K$ с максимумом выделения при $1200 K$ [116, с.35].

При температуре свыше $1320K$ фосфатная руда спекается. Следовательно, для каждого вида сырья в зависимости от минералогического и физико-химического состава и метода подготовки необходимо выбрать оптимальный режим обжига [116, с.35].

По данным обжиг кускового фосфорита месторождения Жанатас следует вести при $1100-1150 K$. При этом обеспечиваются средняя степень удаления летучих компонентов (75-80%) и сравнительно высокая скорость процесса [116, с.35].

В.В. Печковский и др. [116, с.35], изучая процессы, протекающие при обжиге природных фосфоритов месторождений Аксай, Жанатас, Чулактау установили, что на термограммах разложению доломита соответствует

эндотермический эффект с минимумом при 720°C, разложению кальцита - при 820 С.

Степень декарбонизации в образцах, прошедших термообработку при : 1100⁰ С, достигает 98-99%. Полная декарбонизация фосфоритов происходит только после разрушения апатитовой структуры исходного фосфорита (1200 С). Основные потери (выше 70%) у всех фосфоритов отмечаются при их нагревании 800°C и связаны с разложением карбонатов, удалением связанной воды и выгоранием органического вещества [116, с.35].

В работе [116, с.35, 36] исследованы фосфориты 10 месторождений и установлено, что все фазовые составляющие фосфатных руд делятся на четыре группы: фосфатную, кремнистую, карбонатную и минеральных примесей. Фосфатная часть большинства фосфоритов представлена фторкарбонатапатитом (франколитом), карбонатная группа - кальцитом регия доломитом.

Авторами [116, с.35, 36] выявлено, что при нагревании фосфоритов от 293 до 1493К фазовые превращения фиксируются в фосфатной, кремнистой и карбонатной группах. Для всех образцов Каратауского фосфорита при этих температурах отмечаются упорядочение структуры фосфатного вещества, удаление из него карбкатиона, и переход фторкарбонатапатита во фторапатит.

Полиморфный переход кварцита в кристобалит во всех образцах отмечается лишь при 1373-1473К. В кусковых фосфоритах крупностью 5-25 мм практически полное разложение карбонатов завершается при 1273К. При температуре 1173К оксид кальция связывается в волластонит и параволластонит, при 1273 К фиксируются фазы диоксида и более сложного соединения типа меллилита-окерманита $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, псевдоволластонита a-CaSiO_3 и чисто магниевого силиката энстатита MgSiO_3 [116, с.35, 36].

Исследование физико-химических свойств исходного сырья и химические Превращения, протекающие при термической обработке фосфоритов, изложены в работе [116, с.35, 36]. Показано, что процесс дегидратации фосфоритов полностью заканчивается при 700°C, декарбонизация протекает при 700-950°C, что связано ас разложением доломита, магнезита и кальцита. Степень декарбонизации при этом составляет 86-91%. При более высоких температурах декарбонизация протекает с меньшей скоростью, что объясняется удалением углерода из кристаллической решетки фосфата.

В работах [116, с.35, 36] при нагревании фосфоритов месторождений Жанатас и коксу в различных средах выявлены следующие особенности: при 00-750°C происходит полное разложение карбонатов в среде гелия с образованием CaO и MgO , имеющих высокую степень кристалличности. В процессе нагревания в большинстве разновидностей процессы фазовых превращений сходны: разложение доломита (600-1100°C), образование силикатов (800-900°C), фазложение фосфатного вещества с образованием трикальцийфосфата и CaF_2 , 1100-1200°C), диссоциация вторичного кальцита, возникшего при разложении Воломита (800-1100°C).

В пяти изученных разновидностях диссоциация происходит при 1000-100°C, а полное связывание в силикаты свободных CaO и MgO - при 900-1200

С. В остальных случаях СаО и MgO находятся в несвязанных состояниях. Во всех образцах присутствуют калиево-натриевые полевые шпаты. Во всех ртах разновидностях происходит их разложение в широком интервале температур (900-1200°С), в остальных - они устойчивы до 1200°С [116, с.35, 36].

Термографические исследования фосфатного вещества проб фосфоритов Джанатасского и Аксайского месторождений свидетельствуют о том, что декарбонизация фторкарбонатапатита начинается вслед за удалением конституционной воды и протекает в интервале температур 622, 670-1010, 1015 С. Максимум развития процесса для различных образцов находится в пределах 800-820°С. Показано также, что удаление СО₂ из фосфатного вещества начинается несколько раньше, чем диссоциация кальцита, присутствующего в качестве микропримеси в исследованных образцах фосфатного вещества. Разложение кальцита зафиксировано при температурах 835, 852-1013⁰С. Отсюда следует, что диссоциация кальцита начинается на фоне уже идущей декарбонизации фторкарбонатапатита [116, с.35-37].

В то же время необходимо отметить, что достаточно интенсивно СО₂ удаляется от фосфатного вещества в начале процесса; по мере его завершения ход реакции декарбонизации заметно замедляется. При нагревании некоторых фосфатов до 1000°С наибольшая часть СО₂ в них (0,3-0,9%) еще сохраняется. Удаление СО₂ из фосфатного вещества фосфоритов сопровождается перестройкой дефектного фторкарбонатапатита во фторапатит [116, с.35-37].

Карбонатные минералы пустой породы фосфоритов Каратау представлены главным образом доломитом и кальцитом. Основная масса карбонатов находится в виде карбонатного (доломитового) цемента, а также микровключений в фосфатных зернах. Имеются отдельные прослойки и прожилки доломита и кальцита.

Установлено [116, с.35-37], что при нагревании фосфоритов Жанатас и Коксу в различных средах выявлены следующие превращения: при 700-750⁰ С происходит полное разложение карбонатов с образованием СаО и MgO, имеющих высокую степень кристалличности. В процессе нагревания в большинстве разновидностей процессы фазовых превращений сходны: разложение доломита (600-1100°С), образование силикатов (800-900°С), разложение фосфатного вещества с образованием трикальцийфосфата и СаF₂ (1100-1200°С), диссоциация вторичного кальцита, образовавшегося при разложении доломита (800-1100°С [116, с.35-37].

Дегидратация и декарбонизация фосфоритов отличаются наложением дополнительных эффектов, связанных с присутствием примесных минералов: На рисунке 1 представлены термограммы образцов фосфоритов месторождений Джанатас, Кокджон и Аксай. Исследованные фосфориты содержат одно и то же фосфатное вещество - фторкарбонатапатит, а различия в характере термограмм обусловлены главным образом превращением, которые претерпевают в процессе нагревания минералы пустой породы [116, с.35-37].

При нагревании до температур 170 (Аксай), 180 (Кокджон) и 205⁰ С (Джанатас) наблюдаются эндотермические эффекты, отвечающие удалению

адсорбционной и частично кристаллизационной воды, а также дегидратации лимонита ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и глинистых минералов [116, с.35-38].

На кривой ДТА Джанатасского и Аксайского фосфоритов эффект при 410 и 450°C соответствует разложению гетита ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Эффекты при температурах 630,650°C характерны удалению конституционной влаги из мусковита ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и других глинистых минералов. Эндотермические эффекты при температурах 710,720 и 780 С обусловлены диссоциацией доломита. Дальнейшее увеличение температуры нагревания до 850-860°C приводит к разложению кальцита и удалению CO_2 из фторкарбонатапатита, которое продолжается вплоть до 1100°C. На эндотермические процессы разложения гидратов и карбонатов при нагревании фосфоритов накладываются экзотермические эффекты, связанные с горением серы и органического углерода, которое происходит в интервале 200-600°C [116, с.35-38].

В изученных авторами разновидностях фосфоритов диссоциация карбонатов происходит при 800-1000°C, а полное связывание в силикаты свободных CaO и MgO при 900-1100°C. Следует отметить, что для фосфорита Аксайского месторождения эффекты, связанные с разложением доломита и кальцита сдвинуты в сторону меньших температур [116, с.35-38].

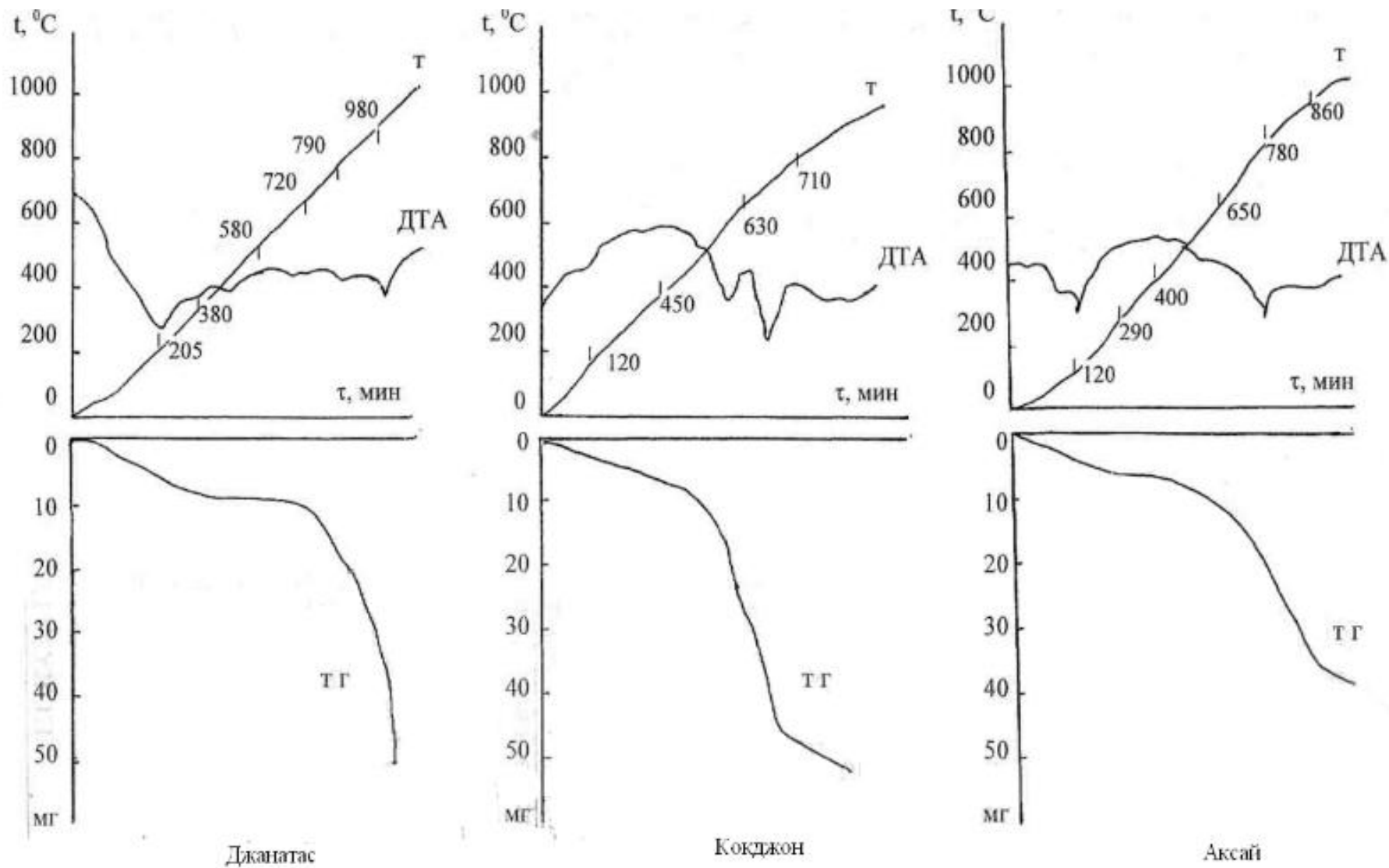


Рисунок 1 - Термограммы образцов фосфоритов

1.2.4 Флюсы

Флюсы являются одним из компонентов шихты фосфорных электропечей технологическое назначение которых состоит в том, чтобы скорректировать химический состав образующегося в печи расплава и придать необходимые физико-химические свойства конечным шлакам, выпускаемым из печи. Выбор флюса основан на том явлении, что при добавке к данному оксиду оксида с противоположными химическими свойствами существенно снижается температура плавления системы [118,119].

Процесс восстановления фосфора из фосфатного сырья успешно идет только в присутствии кремнезема, который связывает освободившийся из фосфатов CaO в силикаты. Поэтому необходимо вводить в шихту в качестве флюса кремнезем. Модулем кислотности (M_k), равным отношению суммы кислых ($SiO_2 + Al_2O_3$) к сумме основных (CaO + MgO) оксидов, определяются также и физико-химические свойства конечных шламов.

Фосфорная промышленность в качестве флюсов применяет кварциты с содержанием SiO_2 не менее 92% и Fe_2O_3 не более 2% [130]. Наряду с кондиционными кварцитами для этой цели используют и фосфатизированные кремни.

Экономические предпосылки использования фосфатизированных кремней заключается в том, что с наряду с кремнеземом в производство фосфора включаются дополнительные ресурсы P_2O_5 .

Кроме балансовых руд и фосфатизированных кремней на месторождении Каратау сосредоточены большие запасы бедных (забалансовых) фосфоритовых руд (с содержанием P_2O_5 19-21%), представленных кремнистыми и пелитоморфно-кремнистыми фосфоритами. Последние могут также рассматриваться как флюсующие добавки при электротермической переработке кондиционных фосфоритов [97, с.28,30].

Технологическая схема агломерационного производства Новоджамбулского фосфорного завода предусматривает получение как нефлюсованного (с естественным модулем кислотности), так и офлюсованного фосфоритного агломерата с заданным значением M_k . При производстве и переработке нефлюсованного агломерата в шихту фосфорных печей наряду с агломератом и коксом подают кусковые (50-5 мм) фосфатизированные кремни месторождения Джанатас. В этом случае мелочь (5-0 мм), отсеянная при грохочении флюса, вместе с отсевом мелкой фракции агломерата подается в силос фосфорита шихтовального отделения агломерационного цеха, что обуславливает частичное офлюсование агломерата.

Для производства офлюсованного фосфоритового агломерата предусмотрена поставка на НДФЗ так называемой моношихты (с заданным модулем кислотности), приготовленной на рудниках Каратау из смеси кондиционно фосфоритной мелочи (10-0 мм) с мелочью фосфатизированных кремней фосфатно-кремнистых пород. В этом случае шихта будет состоять только и двух компонентов: офлюсованного агломерата и кокса.

В процессе агломерации фосфоритной мелочи в качестве флюсующих добавки используется никель-кобальтсодержащая руда и внутренние вскрышные породы, образующиеся при добыче бурых углей.

Таблица 5 - Химический состав никель-кобальтсодержащей руды

Месторождение	Содержание, в %								
	NiO	CoO	Cr_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	C_{CB}
Кемпирсай	1,4	0,076	1,3	21,4	8,3	45,3	1,1	9,6	1,4
Экибастуз-Шидеринское	0,88	0,05	1,4	20,4	6,4	31,6	0,6	6	1,1

1.2.5 Топливо для агломерации

Коксовая мелочь является наилучшим агломерационным топливом. Но в связи с ее дефицитностью как в нашей стране, так и за рубежом ведутся широкие исследования по изысканию других видов топлива, пригодных для процесса агломерации руд и концентратов [120,121]. Не менее остро этот вопрос встает и при производстве фосфоритового агломерата.

Данное топливо должно обладать определенной реакционной способностью, соответствующей условиям теплопередачи. При слишком низкой реакционной способности горение протекает медленно и топливо сгорает не полностью. При чрезмерно большой реакционной способности скорость горения оказывается выше скорости теплопередачи. В качестве заменителей кокса испытываются антрацит, каменные угли, нефтяной кокс, полукокс из бурых углей, торфяной кокс и другие виды топлива. Наиболее изучен вопрос замены части коксовой мелочи антрацитом. Пониженная в сравнении с коксом реакционная способность антрацита приводит к снижению вертикальной скорости спекания и производительности агломерационных машин, особенно при агломерации тонкоизмельченных концентратов. По данным [121] максимальная доля антрацита в смеси с коксиком при агломерации концентрата не должна превышать 25-30%, а содержание золы в нем должно быть не выше 15%.

Получены положительные результаты исследований по частичной замене коксовой мелочи коксами, полученными в кипящем слое из каменных углей с низкой коксумостью [121]. Вертикальная скорость спекания с применением этих коксов превышает обычную на 10-30%. Производительность установки также увеличивается, но качество агломерата несколько ухудшается. Эффективной оказалось замена (30-35%) коксовой мелочи торфяным коксом. При испытании такой замены на промышленных агломашинах производительность увеличилась на 4-6%. Механическая прочность агломерата и его рассевы практически не отличались от тех же показателей при работе на одной коксовой мелочи.

Использование буроугольного полукокса в качестве топлива для агломерации не дало положительных результатов. Полукокс, полученный из бурых углей путем высокоскоростного коксования, отличается весьма

высокой реакционной способностью, он загорается на воздухе при 210-220⁰ С, а в дымовых газах, содержащих 10-12% кислорода, - при 300⁰С [125]. При замене I кокса потукоксом из углей Канско-Ачинского бассейна для агломерации коршуновского концентрата удельная производительность установки снизилась с 1,38 до 0,35 т/(м²•ч) [125, с.42] Замена до 40% кокса бурогольным полукоксом возможна лишь при накатывании последнего на поверхность гранул окомкованной шихты.

Для агломерации фосфоритов используется коксовая мелочь, образующаяся при сортировке металлургического кокса, применяемого в фосфорных печах. Расчеты показывают, что количество отходов кокса на фосфорных заводах не может полностью обеспечить потребность в нем агломерационного производства. Для покрытия этого дефицита неизбежно вовлечение в производство фосфоритового агломерата другого, более дешевого вида топлива.

Применение в качестве агломерационного топлива более дешевого кокса из коксующихся, но высокозольных и труднообогащаемых углей Карагандинского и других бассейнов представляется наиболее целесообразным для агломерации фосфоритов в связи с тем, что минеральная часть этого кокса, содержащая 60-75% SiO₂, является флюсующим компонентом, необходимым для переработки агломерата в фосфорных печах.

Исследованиями установлена возможность замены обычного кокса на высокозольный при агломерации фосфоритов. Такая возможность подтверждена и полупромышленными испытаниями на опытной агломашине ПО «Куйбышевфосфор». При этом показано, что несмотря на повышенную реакционную способность высокозольного кокса [123] применение его для агломерации фосфоритов связано со снижением вертикальной скорости спекания, и удельной производительности агломашин на 7-9%. Механическая прочность агломерата при этом несколько ухудшается (выход фракции 5-0 мм после испытания на барабане увеличивается на 1-5%). Такое снижение производительности установки и механической прочности агломерата характерно для спекания шихт с повышенным модулем кислотности [125, с.42].

В качестве агломерационного топлива для спекания фосфоритовой рудной мелочи на Новоджамбулском фосфорном заводе применяют коксик крупностью 3-0 мм, который получают из отсевов, образующихся при дроблении, сушке и контрольном грохочении кокса для фосфорных печей. При этом количество отсевов, как правило, не покрывает полной потребности агломерационного производства в технологическом топливе. В этом случае для приготовления агломерационного топлива используют часть крупного

Применение в качестве агломерационного топлива более дешевого кокса из коксующихся, но высокозольных и труднообогащаемых углей Карагандинского и других бассейнов представляется наиболее целесообразным для агломерации фосфоритов в связи с тем, что минеральная часть этого кокса, содержащая 60-75% SiC>2, является флюсующим компонентом, необходимыми для переработки агломерата в фосфорных печах.

Лабораторными исследованиями установлена возможность замены обычного кокса на высокозольный при агломерации фосфоритов. Такая возможность подтверждена и полупромышленными испытаниями на опытном агломашине ПО «Куйбышевфосфор». При этом показано, что несмотря на повышенную реакционную способность высокозольного кокса [124] применение его для агломерации фосфоритов связано со снижением вертикальной скорости спекания, и удельной производительности агломашин на 7-9%. Механическая прочность агломерата при этом несколько ухудшается (выход фракции 5-0 мм после испытания на барабане увеличивается на 1-5%). Такое снижение производительности установки и механической прочности агломерата характерно для спекания шихт с повышенным модулем кислотности [125, с.42].

В качестве агломерационного топлива для спекания фосфоритовой рудной мелочи на Новоджамбулском фосфорном заводе применяют коксик крупностью 3-0 мм, который получают из отсевов, образующихся при дроблении, сушке и контрольном грохочении кокса для фосфорных печей. При этом количество отсевов, как правило, не покрывает полной потребности агломерационного производства в технологическом топливе. В этом случае для приготовления агломерационного топлива используют часть крупного кокса.

Доменный кокс является дорогим и дефицитным продуктом. В себестоимости фосфора затраты на кокс составляют более 15%. В связи с этим ведутся интенсивные поиски и испытания более дешевых и доступных видов агломерационного топлива для спекания как железорудных материалов [110, с.31-32] так и фосфоритовой рудной мелочи [123, с.42].

В качестве заменителей коксовой мелочи использовались отходы тепловой изоляции печей обжига электродов - отходы графитации, содержащие до 84% углерода и 9% SiC [91, с.27].

С учетом благоприятного гранулометрического состава (60-70% фракции 0-6 мм, 30-40% - 6-25 мм), а также невысокой цены отходов графитации их I можно использовать в качестве топлива при агломерации фосфоритной мелочи. С отходами графитации в агломерационную шихту вводится 0,2-0,4% карбида кремния. Карбид кремния, вводимый в аглошихту с отходами графитации в условиях агломерационного процесса, в фазовых превращениях не участвует и полностью остается в агломерате. Поступая затем в электротермическую печь с агломератом, он будет полноценным восстановителем и заменителем металлургического кокса [112,113].

Испытания отходов графитации в аглопроизводстве АО «Нодфос» показали принципиальную возможность замены отходами графитации 50% металлургического кокса. Основные показатели, такие как механическая прочность, выход годного агломерата, производительность промышленной агломашин (АКМ-312) находились на уровне базового варианта. В результате испытания был получен фосфоритовый агломерат, переработанный в электротермической печи РКЗ-80 с использованием в качестве восстановителя металлургического кокса и его смеси с отходами графитации.

Карбид кремния, попадая в электротермическую печь с агломератом, позволил снизить дозировку кокса на 5 и кварцита на 2%.

Применение в качестве заменителей коксовой мелочи внутренних вскрышных пород угледобычи представляется также целесообразным в связи с тем, что при агломерации отходы добычи Ленгерских бурых углей выполняют роль топливного компонента и кварцосодержащего материала.

Ленгерское месторождение бурых углей расположено в Толебийском районе Южно-Казахстанской области в 20 км к юго-востоку от г. Шымкента.

Месторождение представлено бурыми углями юрского периода повышенной степени углефикации. Образование угленосной толщи месторождения связано с континентально-лагунными условиями, т.е. оно происходило в озерах и небольших болотах.

В таблице 6 приведена характеристика Ленгерского угольного месторождения и их физико-химические свойства. Из таблицы 6 видно, что разведанные запасы угля этого месторождения составляют более 160 млн.т.

Таблица 6 - Характеристика угольных месторождений Республики Казахстан

Наименование угольных бассейнов и месторождений	Марка угля	Запасы млн. т	Рабочая влажность, %	Зольность сухое, %	Теплота сгорания, МДж/кг/ ккал/кг	Теплота сгорания рабочая
Ленгерское месторождение	ЗБ	161	27	25	25,9/6181	16/3818

Химический состав отходов, использующих при проведении экспериментов приведен ниже (в %):

Cr_2O_3 - до 0,1; Fe_2O_3 - 2,6–11,9; Al_2O_3 - 6,5–9,5; SiO_2 - 48–52; CaO - 0,5–2,5; MgO - 0,9–2,9; $C_{св}$ - 25–35; K_2O - 0,4–0,7; Na_2O - 0,3–0,5; прочее до 100.

1.3 Современная технология процесса агломерации фосфоритов

В настоящее время одним из действующих современных предприятий фосфорной подотрасли Республики Казахстан, как было отмечено выше, является Новоджамбулский фосфорный завод (НДФЗ) Жамбылского филиала ТОО «Казфосфат». На данном производстве производят фосфоритный агломерат для получения желтого фосфора по технологической схеме, разработанной научно-исследовательскими проектировщиками Ленниигипрохима. Действующая технологическая схема агломерационного производства включает три технологических линии с общей проектной мощностью 3000 тыс. тн. в год годного агломерата. Процесс агломерации заключается в спекании мелочи фосфорита на агломашине АКМ- 7-312 при температуре в точке до 1623 К с использованием в качестве твердого топлива измельченного металлургического кокса.. Полученный агломерат охлаждается,

дробится до необходимой крупности и после сортировки направляется в шихтовальное отделение печных цехов [57].

Основными сырьевыми материалами процесса агломерации НДФЗ являются:

- фосфоритная мелочь класса 0-10 мм, образующаяся при дроблении крупнокусковой руды Каратау;
- коксовая мелочь крупностью 0-3 мм, являющийся основным топливом агломерационного процесса и получаемый при его дроблении на НДФЗ, а также в виде отходов родственных предприятий.

Кроме того, в шихту добавляют различные отходы агломерационного и фосфорного производства с целью их утилизации:

- первичный, вторичный и третичный возврат, представляющий собой мелочь (класс 0-6 мм), отсеваемую от агломерата, при его движении по тракту;
- пыль аглопроизводства;
- мелочь флюса (кремней), отделяемая от кускового сырья при контрольном грохочении в шихтовальном отделении печного цеха.

Годным агломератом является спеченный материал $(6 - 120) \times 10^{-3}$ м, в котором содержание фракции $(0-6) \times 10^{-3}$ м не более 12 %.

Качество агломерата определяется:

а) механической прочностью, которая характеризуется содержанием класса $(0-0,5) \times 10^{-3}$ м в барабанной пробе не более 9 %, фракции крупнее 5×10^{-3} м не менее 68 %;

б) содержание остаточного углерода не более 0,5 %;

в) содержание CO_2 не более 0,4% (при степени декарбонизации 95%).

Фосфорсодержащими компонентами агломерата являются фосфаты кальция, в основном $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - содержание P_2O_5 в агломерате - не менее 22,6 % в зависимости от состава поступающего сырья. Модуль кислотности

$Mk = \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO} + \text{MgO}}$ не должен превышать 0,75.

По внешнему виду агломерат представляет собой куски спека правильной формы, пористой структуры, серо-бурого цвета. Насыпной вес $(8-1,0)$ тн/м³ в зависимости от гранулометрического состава, кажущаяся теплоемкость в интервале температур (270-1700 К - (700-750) Дж/кг К, коэффициент теплопроводности в интервале температур (270- 1700) К - (0,25-95) Вт/м К.

1.3.1 Требования к качеству агломерата

Свойства фосфоритного агломерата, и качество фосфора, включают показатели химического состава, физико-химических и механических свойств, анализ литературных данных [48,58,59] показал, что, как и для других производств, химический состав материалов, предназначенных к переработке руднотермических печах, должен иметь высокое содержание основных компонента и низкое содержание вредных примесей, а также быть стабильным.

Требования к физико-химическим свойствам перерабатываемого на желтый фосфор сводятся к следующему: высокая восстановимость, высокая

температура начала размягчения, малый интервал температур от начала размягчения до плавления, высокая пористость.

Что касается механических свойств, то агломерат должен иметь высокую механическую прочность, как при низких температурах, так и при термохимическом воздействии, малую дробимость и истираемость.

1.3.2 Химический состав агломерата

Химический состав агломерата обусловлен составом фосфоритной руды, используемой для спекания. Важной особенностью электротермического способа переработки фосфатного сырья является то, что он позволяет использовать исходную руду бассейна Каратау со сравнительно низким содержанием основного компонента P_2O_5 (не менее 21% и повышенным количеством MgO (более 3%), которая практически не поддается эффективному обогащению известными методами и экстракционной переработке [60, 82, с.26].

Среднее содержание P_2O_5 в фосфоритном агломерате в настоящее время по составу составляет 23,4%. Однако следует отметить, что за последние 20 лет наметилась четкая тенденция постепенного снижения качества сырья, что связано с освоением более бедных участков месторождений, так как запасы высокосортных руд в значительной мере истощены [80, с.26].

В связи с этим особое значение приобретает разработка новых технологий, позволяющих вовлечь в промышленное использование бедного сырья с допустимыми технико-экономическими показателями.

Кремнезем, содержащийся в руде, является полезным компонентом до определенных значений, выполняя роль флюса при спекании и в шихте, перерабатываемой в процессе электровозгонки. Однако, количества SiO_2 в получаемом сейчас фосфоритном агломерате недостаточно для достижения значений оптимального модуля кислотности шихты ($M_k = 0,75-0,85$), от которого зависят: количество и температура шлака, скорость восстановления P_2O_5 и конечное содержание его в шлаке; срок службы футеровки ванны печи; условия выпуска шлака из печи и ряд других показателей [58]. Для достижения необходимого значения M_k на действующем производстве НДФЗ к агломерату перед поступлением в печь добавляют в количестве 3-7% флюса фосфатизированные кремнии. Принципиальным отличием фосфоритного агломерата от перерабатываемого на родственных предприятиях кускового сырья является низкое содержание CO_2 и H_2O , что обусловлено высокими температурами аглопроцесса [54]. Это положительно влияет на технико-экономические показатели процесса электровозгонки, так как уменьшение количества CO_2 в перерабатываемых фосфатных материалах на 1 % приводит к снижению расхода электроэнергии на 100 квт.ч./т P_4 , расхода кокса на 50-60% 1/т P_4 , выхода шлака на 0,9-1,3% и увеличению производительности фосфорной печи на 3-5% [62]. Присутствие остаточного углерода, хотя и является свойством, присущим агломерату, но не может считаться отличительным, так как многие руды Каратау содержат 0,1-0,2% органического углерода, а агломераты - в среднем 0,3%.

1.3.3 Физико-химические свойства и механические характеристики фосфоритного агломерата

Состав исходной фосфоритной руды определяет физико-химические свойства получаемого агломерата, которые также зависят и от технологического режима. При оценке показателей предпочтение всегда отдают агломерату с наибольшей скоростью восстановления, которая определяется химико-минералогическим составом и физической структурой, в первую очередь микропористостью [61]. Следует отметить, что методики, разработанные для определения скорости восстановления фосфоритных агломератов, не позволяют оценить влияние пористости, т.к. исследования проводятся на тонкоизмельченных порошках. По вопросу влияния состава исходной фосфоритной шихты на характеристики процесса восстановления полученного агломерата имеются противоречивые сведения. Согласно данным [62], скорость восстановления офлюсованного агломерата значительно выше, чем для нефлюсованного.

Авторам [63] отмечается благоприятное влияние аморфной и мелкодисперсной формы кремнезема, а также наличия щелочек солей на кинетические константы процесса восстановления. С помощью данных о температурах размягчения агломерата можно судить о гидравлической обстановке в нижних зонах руднотермической печи. По этим показателям наилучшим по качеству считают агломерат с более высокой температурой начала деформации ($T_{н.д.}$) и меньшим интервалом температур плавления, который оценивается по разнице между температурами плавления ($T_{пл.}$) и начала деформации [49].

Наиболее существенное внимание при оценке качества агломерата как в железорудной, так и в фосфорной промышленности уделяют его механической прочности.

В настоящее время крупнокусковой фосфоритный агломерат, поступающий в печи, удовлетворяет требованиям технологического регламента по механической прочности, определяемой по выходу фракций -5 и 0-0,5 мм после испытаний в стандартном барабане. Однако агломерат имеет удовлетворительный гранулометрический состав, так как содержит значительное количество мелочи менее 8 мм, в среднем 15-16%, что намного повышает проектную норму - 1%. Кроме того, данное обстоятельство для обеспечения проектной производительности по годному агломерату привело к необходимости отсева возврата по классу менее 6 мм, вместо 8 мм. Для повышения выхода годного агломерата и среднего размера его частиц авторы [47] предлагают внести некоторые Изменения в технологическую схему транспортировки агломерата от агломашины до фосфорной печи: упростить схему переработки спека, сократить число нагрузок, стадий дробления и грохочения агломерата, заменить двухвалковую дробилку на щековую, снизить высоту падения при загрузке бункеров, смонтировать мягкие экраны для гашения ударов при перегрузках и др. Однако указанные мероприятия требуют многомиллионных затрат и остановки производства. Другим путем является

повышение прочности получаемого на агломашине спека за счет различных технологических приемов.

1.4 Влияние внешних факторов на прочность фосфоритного агломерата

Один из показателей качества агломерата - его прочность - имеет важное значение, как для процесса спекания, так и при переработки продукта в руднотермической печи. Низкая прочность агломерата приводит к росту количества возврата, увеличению энергетических, сырьевых и эксплуатационных расходов, то есть к ухудшению всех технико-экономических показателей аглопроцесса. Учитывая то, что по условиям производства при необходимости сохранения производительности и недостаточном коэффициенте грохочения вся мелочь не может быть, возвращена в аглопроцесс, ее вынужденно подают в печь [58, 64].

Однако при повышенном содержании мелких фракций в руднотермической печи согласно принятого регламента:

1. увеличивается вероятность сводообразования;
2. ухудшаются газопроницаемость и равномерность выхода газов по сечению печи;
3. возрастает механический унос пыли с газами;
4. усиливается сегрегация компонентов шихты в печи с нарушением нормального соотношения компонентов по высоте;
5. нарушается постоянство тепловых полей, возрастает средняя температура газов над колосником и в итоге снижается коэффициент максимальной мощности печи.

Прочность агломерата, зависящая от его вещественного состава и текстуры определяется физико-химическими свойствами компонентов агломерируемой шихты и технологическими параметрами процесса, в том числе:

- подбором фосфатных руд;
- добавками;
- содержанием топлива в шихте, его видом и крупностью частиц;
- крупностью спекаемого материала;
- режимом зажигания;
- качеством смешивания и окомкования шихты;
- высотой слоя шихты;
- количеством возврата;
- величиной вакуума и др.

Очевидно, что вещественный состав агломерата в основном определяется исходным составом минеральных компонентов аглошихты и отражает взаимодействие этих компонентов в процессе спекания при высокой температуре [64].

Впервые фазовый состав фосфоритных агломератов был изучен А.В.Смородинниковым. В качестве объектов были рассмотрены композиции фосфоритов с добавками кварцитов, кремней и сланцев. Вывод автора относительно влияния кремнесодержащих добавок на прочность получаемого

агломерата взаимно исключают друг друга и поэтому невозможно однозначно определить основные причины, приводящие к разрушению продукта. Относительно таких показателей аглопроцесса как вертикальная скорость спекания, производительность по спеку к годному агломерату в перечисленных работах также представлены противоречивые данные. При добавлении к исходной руде кремней и кварцитов эти характеристики несколько возрастают, либо сохраняются, либо уменьшаются (в том числе и при использовании сланцев) [65].

Исследование прочности фосфатных руд и пород, подвергнутых обжигу, выполненные учеными показали, что основными причинами их разрушения являются появление свободной окиси кальция и других окислов, а также полиморфные переходы кремнезема. Так, переходы α - кварца в α - кристобалит и кальцита (CaCO_3) в известь (CaO) при нагревании сопровождаются значительным увеличением коэффициентов линейного расширения (соответственно от $1,13 \cdot 10^{-5}$ до $3,3 \cdot 10^{-5}$ и от $0,43 \cdot 10^{-5}$ до $0,94 \cdot 10^{-5}$) и объема. Структура фосфоритных материалов ослабляется также за счет образования нор при дегидратации и декарбонизации. По данным связывание свободных CaO и MgO в силикатные соединения волластонит ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), диопсид ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_7$) мелилит ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Si})\text{Si}_2\text{O}_7$), окерманит ($\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3$), геленит ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) и др., а также появление первичного расплава, дающего при охлаждении стеклофазу, оказывают упрочняющее действие на структуру куска.

Причиной измельчения железорудного агломерата является присутствие в нем хрупких фаз, не способных к упругим деформациям при падениях и перегрузках. К наиболее хрупким относятся моноклинное и однородное стекло между кристаллами Ca - оливинов и двукальцевой силикат, претерпевающий при охлаждении полиморфное превращение (P - у при 945 K) с увеличением объема на 11-12 %. Образующееся стекло в железорудном агломерате различно по составу и своим характеристикам. Так, фаялитное стекло в отличие от Ca - винового по прочности и показателю хрупкости находится на уровне показателей магнетита, который считает с этой точки зрения наиболее благоприятной фазой. В технологии силикатов, например, в керамике считается, что -присутствие стеклообразной фазы в готовых изделиях обеспечивает высокую прочность, связывая отдельные минералы в единый монолит, выдерживающий значительные механические нагрузки [31, с. 15, 17-18; 64, с.49].

Снижение прочности агломерата связано также с образованием в спеке трещин в период охлаждения, из-за значительных градиентов температур (термических напряжений) и различий коэффициентов термического расширения отдельных фаз (структурных напряжений). Следует также отметить, что структурные и фазовые напряжения по данным некоторых авторов достигают максимального значения в железорудных агломератах основностью 1,2-1,4, так как именно при таком составе образуется больше всего двухкальцевого силиката, а агломерат содержит наибольшее количество различных фаз. Однако эта точка зрения опровергается практикой работы

металлургических заводов, которая показала, что наиболее целесообразно получать и перерабатывать именно такой агломерат [49].

Исследование физической структуры (текстуры) железорудных агломератов показало, что их прочность в значительной мере определяется пористостью [31, с. 15, 17-18].

Размер и форма пор очень разнообразны и зависят от происхождения. Были выделены следующие типы пор:

1) усадочные, разделяющие зональные блоки, образуются в результате уплотнения оплавливающейся шихты, имеют крупные размеры, неправильную форму и связаны между собой. Их количество составляет 22-38 % они наиболее существенно снижают прочность агломерата;

2) остаточные, после выгорания кокса;

3) газовые, возникающие за счет задержки пузырьков газа в агломерационном расплаве;

4) структурные, представляющие собой промежутки между кристаллами и возникающие при фазовых превращениях.

Обычно для железорудных агломератов, а также спеченных тонко дисперсных материалов, таких, как огнеупоры, керамика, металлические порошки, прочность уменьшается с возрастанием пористости. В огнеупорной промышленности известно, что на прочность также влияют средний размер пор, их форма и равномерность распределения по размерам.

Управлять изменением характеристик пористости можно главным образом с помощью Изменения гранулометрического состава руды и режима охлаждения.

Следует отметить, что для фосфоритного агломерата изучение связи пористости и ее характеристик с прочностью не проводилось.

Исследование текстуры фосфоритных и железорудных агломератов показало, что при содержании крупных частиц руды в агломерате, его прочность значительно снижается. Это связано с тем, что крупные частицы не успевают прогреться, достаточно раствориться в расплаве и границы вблизи их являются наиболее слабыми участками. В связи с этим большое внимание должно уделяться поддержанию необходимой температуры в процессе спекания, которая позволила бы получить достаточное количество жидкой фазы для связывания нерасплавившихся кусочков шихты.

Температурный фактор определяется условиями теплообмена при спекании, а в условиях постоянных гранулометрического состава руды и ее теплофизических свойств в основном связан с дозировкой, характеристиками топлива и скоростью фильтрации воздуха [64, с. 49-50].

Что касается влияния крупности топлива на прочность агломерата, то считается, что наиболее вредной является фракция топлива 0-0,5 мм, т.к. она сгорает с высокой скоростью, превосходящей скорость расплавления материала.

Одним из возможных направлений повышения прочности агломерата является оптимизация исходного гранулометрического состава руды.

Из теории и практики спекания огнеупоров, керамических материалов, металлических порошков известно, что со снижением среднего диаметра исходных частиц прочность спеченного материала возрастет. При агломерации железных руд с учетом сохранения технологически приемлемой скорости спекания, признано целесообразным ограничить верхний предел крупности руд размером 6 мм. Установлено, что при агломерации железной руды, содержащей 40% мелкой фракции, наблюдается максимальная вертикальная скорость и производительность процесса [48, с.21-24].

В области агломерации фосфоритов был проведен ряд работ по исследованию влияния их крупности на показатели процесса агломерации. Установлено, что снижение крупности руды приводит к росту выхода годного агломерата, его прочности и уменьшению вертикальной скорости спекания и удельной производительности. Определено оптимальное содержание фракции 0-0,5 мм в классах 0-10 и 0-8 мм, которое составило 15-22%. Не имеется обобщенных характеристик гранулометрического состава спекаемых композиций, выход годного агломерата определен без учета влияния реальных транспортных (ударно-истиральных) нагрузок на НДСЗ, что привело к завышению его величины в 2-2,5 раза, выданные рекомендации по классам крупности: фосфорит от 0 до 6 мм и флюс до 3 км, офлюсованный фосфорит (моносырье) класса 0-10 мм, нефлюсованная руда от 0 до 8 мм - не являются оптимальными, так как критерии оптимизации либо отсутствуют, либо не обоснованы с учетом реального процесса [65, с.49].

Добавки феррофосфора оксидов марганца, снижающие вязкость образующегося расплава при агломерации фосфоритных шихт, оказывают интенсифицирующее действие на процесс спекания и повышают механическую прочность агломерата [66].

Были исследованы показатели агломерационного процесса фосфоритов в зависимости от содержания в шихте возврата. По мере роста количества возврата увеличивается газопроницаемость шихты и соответственно вертикальная скорость спекания. Однако при этом снижается выход годного агломерата [69].

Установлено, что увеличение высоты спекаемого слоя агломерационной шихты приводит к увеличению прочности агломерата, что связано с увеличением времени воздействия высоких температур на спекаемый материал. Однако при этом падает вертикальная скорость спекания. Максимальная производительность по годному фосфоритному агломерату достигается при высоте слоя 200 мм [31, 31, с. 15, 17-18, 50; 68].

Один из способов интенсификации аглопроцесса является применение более высокого вакуума. Исследование влияния вакуума на производительность показало, что при агломерации фосфоритов оно менее эффективно, чем при спекании железных руд. Производительность аглоустановки растет лишь до значений разряжения 14-15 кПа и далее начинает падать за счет снижения прочности агломерата. Увеличение вакуума приводит к возрастанию затрат на работу тягодутьевого оборудования за счет повышения расхода электроэнергии [69, с.52].

Таким образом, анализ основных факторов влияющих на прочность агломерата показал, что в этом вопросе нет единого мнения. Одни считают, что высокопрочный агломерат это - офлюсованный, другие исследователи считают - неофлюсованный. При этом не установлены причины разрушения агломерата. Есть мнение о упрочняющем агломерат свойстве кремнезема и наоборот. Не установлена оптимальная крупность флюсуемых добавок, соотношение мелких фракций шихты к крупным.

1.5 Механизм получения фосфоритных агломератов, содержащих никель-, кобальтсодержащие руды

1.5.1 Механизм образования фосфоритного агломерата

Формирование физической структуры агломерата, т.е. превращение мелких частиц исходных шихтовых материалов в кусковой продукт, является главной целью агломерационного процесса. Рассмотрим некоторые суждения о внешних проявлениях и закономерностях составляющих этого сложного процесса, протекающего при нагревании кристаллических смесей. Исходная агломерационная шихта представляет собой термодинамически неустойчивую дисперсную среду с высокой удельной поверхностью составляющих его частиц и имеет большой запас свободной энергии. Движущей силой процесса спекания является стремление системы уменьшить свою поверхностную энергию за счет укрупнения мелких частиц. Процесс спекания объясняется рядом воззрений, однако ни одно из них не является общепризнанным вследствие сложности и недостаточной изученности данного явления. Существуют самые различные суждения о внешних проявлениях и закономерностях этого процесса, влияние его на другие процессы, протекающие при нагревании кристаллических смесей. Имеется ряд теорий, объясняющих процесс спекания, однако ни одна из них не является общепризнанной, вследствие сложности и недостаточной изученности явления.

Автор [132] рассматривает спекание твердого тела как произвольное уплотнение, т.е. заполнение веществом свободного пространства внутри зерен и между ними. Протекание процесса определяется скоростью вязкого течения среды, в которой расположены поры. При этом процесс осуществляется под действием капиллярного давления, приложенного к участкам свободных поверхностей пористого тела. Я.И. Френкель считает, что между спеканием твердых частиц и слиянием жидких капель нет принципиальной разницы. Различие между ними заключается лишь в скорости этих процессов, определяемых подвижностью частиц вещества.

Процесс спекания замкнутых пор в кристаллическом теле рассматривается как проявление диффузии вакансий [132, с.53]. Процесс «залечивания» в сплошном кристаллическом теле может быть описан как испарение «капли пустоты» в кристалле.

Физическая картина спекания дисперсной пористой системы в реальных условиях процесса зачастую осложнена одновременным протеканием целого ряда физических и химических процессов. В процессе образования агломерата

одновременно идут процессы горения топлива, диссоциации карбонатов, окисления или восстановления оксидов, их химическое взаимодействие между собой, происходит также частичное плавление и размягчение шихтовых материалов. Все это чрезвычайно затрудняет понимание механизма явления в целом [132, с.53].

Всю сложную последовательность процессов, происходящих при спекании, предлагается условно разделить на три стадии [132, с.53]. В начальной стадии происходит взаимное припекание частиц, сопровождающееся увеличением площади контакта между ними и сближением их центров. На второй стадии спекания пористое тело может быть представлено в виде совокупности двух беспорядочно перемежающихся фаз вещества и пустоты. На третьей стадии в спекающемся теле в основном остаются лишь замкнутые изолированные поры, и материал уплотняется за счет уменьшения общего объема изолированных друг от друга пор.

Я.Е. Гегузин считает, что в области высоких температур, когда диффузионная подвижность атомов и упругость паров достигает больших значений, значительно увеличивается, самопроизвольное спекание, обусловленное кривизной приконтактного перешейка, может осуществляться с помощью молекулярных механизмов переноса вещества [132, с.53]: вязкого течения, объемной диффузии, поверхностной диффузии, переноса вещества через фазовую фазу, течения вещества приконтактной области.

Молекулярный механизм переноса массы вследствие вязкого течения для аморфного вещества осуществляется за счет кооперативного перемещения атомов. Для кристаллических тел вязкое течение происходит за счет независимых элементарных актов диффузионного перемещения их под влиянием давления, обусловленного кривизной поверхности приконтактного перешейка [132, с.53].

Механизм объемной диффузии осуществляется в зависимости от структуры области контактного перешейка. Когда стоком избыточных вакансий являются границы между элементами структуры спекающихся частиц механизм объемной диффузии обуславливается ростом площади контактов за счет сближения их центров, т.е. усадкой спекаемого тела [132, с.53, 54].

При механизме поверхностной диффузии перенос вещества осуществляется диффузией атомов по поверхности от выпуклых мест к вогнутому участку поверхности перешейка.

Переносом вещества под влиянием разности равновесных давлений пара вблизи вогнутых и выпуклых участков профиля поверхности реагирующих веществ обуславливается механизм переноса через газовую фазу [132, с.53, 54].

Механизм течения вещества приконтактной области, вызванной приложенной извне силой, объясняется деформированием частиц, зависящем от температуры и приложенного напряжения [132, с.53, 54].

Технологический процесс зависит от температурного интервала размягчения материалов и данный температурный интервал дает информацию об условиях перехода фосфоритов из твердой фазы в жидкую [132, с.53, 54]. В

литературе приводятся данные о плавкости фосфоритов определенных месторождений и затем сравниваются между собой. Как известно [132, с.53, 54], литологический состав фосфоритов меняется в зависимости от условия залегания участков в широких пределах, что обуславливает разные их температуры плавления.

По данным о плавкости сырья и с учетом деления ванны фосфорной печи на зоны можно прогнозировать высоту зоны плавления, которая находится в прямой зависимости от температурного интервала расплавления минералов шихты. При увеличении разности между температурой начала плавления и температурой реакции возрастает возможность спекообразования и увеличивается зона плавления печи. Известно, что при широком диапазоне температурного интервала размягчение фосфоритов возможно смещение реакционных зон в руднотермической печи, уменьшение зоны твердофазных реакций и увеличение высоты зоны плавления [132, с.53, 54].

По представлениям о механизме формирования структуры и минералогического состава фосфоритового агломерата, практически весь спекаемый материал аглошихты подвергается значительному размягчению и оплавлению [132, с.53, 54]. Размягчение шихтовых материалов происходит в верхней части зоны ее интенсивного нагрева и в зоне горения топлива. Удельный расход топлива на спекание, температурный режим процесса и степень завершенности физико-химических превращений определяется условиями теплообмена между шихтовым материалом и газом экономичностью и совершенством в тепловом отношении отличается процесс агломерации; при сравнительно низком расходе твердого топлива в зоне плавления развиваются необходимые температуры для интенсивного размягчения и частичного оплавления шихтовых материалов [132, с.53, 54].

Понятие «размягчение» и «плавление» часто является условным и определяется вязкостью плавящего материала. Наиболее простым случаем считается плавление кристаллических веществ причем, вязкость плавящего вещества резко снижается при достижении этой температуры плавления.

Размягчение рудных материалов, а также его температурные границы связаны с образованием и плавлением эвтектик и минералогического состава, но также зависит от размеров частиц и площади поверхности контакта различных минералов [132, с.53, 54, 55]. На процесс плавления шихты влияет значительная неоднородность исходного материала, а также неоднородность теплового поля в зоне горения топлива.

В работах [132, с.53, 54, 55] выполнялись измерения температур плавления трехкомпонентной системы $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, составляющей основу фосфоритовых руд, было показано, что при модуле кислотности, равном 0,6-0,7 минимальная температура плавления этой системы составляет 1360°C .

С использованием метода пирометрических конусов [132, с.53, 54, 55] проводилось определение температур плавления природных фосфоритов различных месторождений. Здесь фиксировались температуры начала деформации, полного плавления и жидкоплавкого состояния.

С помощью пирометрического конуса на вакуумной установке определены температуры начала оплавления и температуры ликвидуса, соответствующие наступлению жидкоплавкого состояния [132, с.53, 54, 55].

Для фосфоритов Джанатаса и Аксяя температура оплавления составило 1260-1290⁰ С, для сланцев Джанатаса – 1160⁰ С, температура ликвидуса для фосфоритов Джанатаса и Аксяя – 1450-1460⁰ С, для сланцев Джанатаса - 1460⁰ С [132, с.53, 54, 55].

Данный экспериментальный материал дает возможность судить о плавлении исходных фосфатно-кремнистых материалов. Необходимо изучить процесс размягчения и плавления агломерационных шихт, представляющих собой более сложные композиции для получения информации о плавкости реальных шихтовых материалов [132, с.53, 54, 55].

По данным А.В.Смородинникова, применительно к размягчению фосфоритной агломерационной шихты, офлюсованной кварцитом, добавка к фосфориту 19% кварцита в равновесии с исходным фосфоритом снижает температуру начала размягчения на 25-30⁰ С [132, с.53, 54, 55]. Увеличение модуля кислотности шихты также приводит к уменьшению температуры начала деформации и размягчения. Подробное изучение начала размягчения и плавления всех компонентов фосфоритовой аглошихты проведено в ЛенНИИГипрохиме.

А.С.Тлеуовым [132, с.53, 54, 55] изучались температурные характеристики агломерационных шихт в присутствии НБП, шунгита и нефтешламов. По принятой методике проводилось испытание образцов зернистого слоя, насыпного в цилиндрический стакан или молитного цилиндрического куска при скорости нагрева 10-12 град/мин. В связи с тем, что в агломерационной шихте содержится около 40% возврата, изучено размягчение агломерата, полученного из исходных фосфоритов и обожженной при различных температурах руды [132, с.53, 54-56].

За температуру начала деформации принималась температура, при которой начинается непрерывное, прогрессирующее погружение штока при давлении 2 кг/см², а за температуру размягчения - температура, при которой шток полностью продавливают образец. Проведенные опыты по обжигу фосфоритовых руд различных месторождений показали, что при 900⁰ С не изменяется температура начала деформации. По мере повышения температуры обжига до 1000-1100⁰С создаются более благоприятные условия для образования легкоплавких эвтектик и стеклофаз, что приводит к снижению температуры начала деформации руд [132, с.53, 54-56].

Назначением углеводородных материалов и шунгита в работе А.С.Тлеуова и внутренних вскрышных пород в наших исследованиях [132, с.53, 54-56]. по изучению никель-, кобальтсодержащего фосфоритного агломерата явилось использование их в качестве дополнительного агломерационного топлива. Значительное содержание в них SiO₂ (45-50%) дает возможность принять их и как флюсующую добавку к исходному сырью.

В связи с этим в упомянутых исследованиях вышеуказанные материалы использованы для офлюсования фосфоритной шихты.

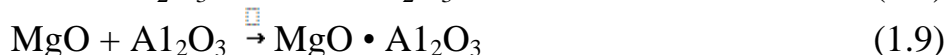
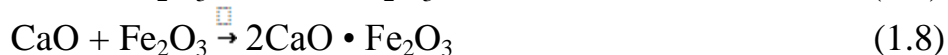
Как показали исследования, полученные агломераты обладают более низкими по сравнению с исходными рудами температурами начала деформации и размягчения [132, с.53, 54-56].

1.5.2 Образование структуры минералов при агломерации фосфоритов

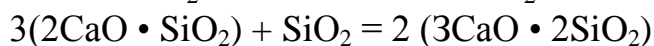
Нагрев шихтовых материалов за счет горения углерода в зоне интенсивного нагрева спекаемого слоя создает благоприятные условия для химических реакций между твердыми фазами. Химическое взаимодействие твердых компонентов протекает на поверхности раздела сосуществующих фаз с образованием новой фазы.

Выяснено [132, с.53, 54-56], что в твердой фазе протекают только экзотермические реакции. Твердофазные реакции протекают во много раз медленнее, чем взаимодействие жидких веществ. Значительное ускорение процесса и увеличение диффузии достигаются повышением температуры.

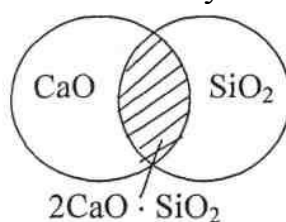
Гранулометрический состав реагирующих компонентов [132, с.53, 54-56] и структура образовавшегося нового минерала оказывают большое влияние на скорость реакции. Особенность протекающих в твердой фазе реакции состоит в том, что природа первого продукта взаимодействия не зависит от весовых соотношений исходных веществ. Поскольку агломерационная шихта имеет в своем составе значительное количество SiO_2 и CaO , химическое взаимодействие этих компонентов в твердофазном состоянии представляет значительный интерес для теории агломерации фосфоритовых шихт. Взаимодействия различных оксидов являются:



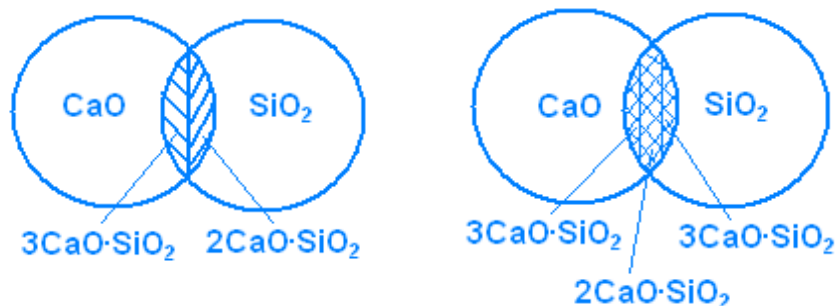
Первым продуктом взаимодействия смесей CaO и SiO_2 в воздушной атмосфере при 1000°C был ортосиликат кальция $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Далее образуются соответственно $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ согласно реакциям:



При избытке кремнезема взаимодействие SiO_2 с CaO приводит к образованию только одного соединения $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. В наших исследованиях добавка в шихту никель-, кобальтсодержащие руды также приводит к избытку SiO_2 и структура минералообразования соответствует следующей схеме



Выяснено, что при температуре 500-600°C образуется, в основном $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, и меньше $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, а при температуре 900 С и выше образуются CaOSiO_2 , и $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$. Скорость взаимодействия при этом возрастает с увеличением активности SiO_2 и дисперсности CaO [132, с.53, 54-56].



Первичным продуктом взаимодействия между порошкообразными MgO и SiO_2 в этой системе является ортосиликат магния $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$.

Высокотемпературный нагрев шихтовых материалов за счет горения топлива в процессе агломерации осуществляется за очень короткое время. В связи с этим практическое значение имеют лишь экспериментальные данные, полученные в начальной стадии взаимодействия твердых фаз [132, с.53, 54-56].

Реакции между твердыми реагентами протекают лишь при вполне определенном значении температуры, при котором ионы, преодолевая силы связи в реагенте, создают диффузионный поток в зону реакции. Экспериментальными исследованиями установлен факт более сильного влияния на скорость реакции температуры по сравнению с продолжительностью взаимодействия реагентов [166].

За этим важную характеристику твердофазных реакций принята температура начала взаимодействия компонентов шихты, приведенная в таблице 7 [132, с.53, 54-57].

Таблица 7 - Температуры начала твердофазного взаимодействия компонентов агломерационной шихты

Компоненты, участвующие в реакциях	Продукт реакции	Температура появления продукта реакции, °С
$\text{CaO} + \text{SiO}_2$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	500-600
$\text{MgO} + \text{SiO}_2$	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	690
$\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	900-1000
$\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	500
$\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	600
$\text{CaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	580
$\text{CaO} + \text{MgCO}_3$	$\text{CaCO}_3 + \text{MgO}$	530
$\text{CaO} + \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{MgO}$	560
$\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	530

Из таблицы 7 видно, что силикаты кальция образуются в контакте кварца с известью при 500-600°C, число таких контактов при этом агломерационной шихте зависит от содержания в ней кремнезема и кальцита. При диссоциации последнего образуется оксид кальция.

При температурах, характерных для агломерационного процесса, весьма возможной является реакция [132, с.53, 54-58] :



Оксид кальция может замещать MgO и MnO в твердых метасиликатах и в твердой фазе MgO и MgCO₃ еще до диссоциации карбоната.

О механизме получения упрочненного фосфоритного агломера в условиях агломерационного процесса при спекании фосфоритов можно судить по результатам наших исследований с использованием в качестве топлива – ВВП и в качестве флюсующей добавки – никель-, кобальтсодержащей руды [132, с.53, 54-58].

По предложенному нами способу [120], повышение прочности в процессе высокотемпературного обжига, по нашему мнению, происходит за счёт образования в системе «жидкое - твёрдое» алюмосиликатных и фосфорит-никель-кобальт кальциевых соединений, которые при охлаждении затвердевают, создавая трудно-разрушаемые связки между более крупными оплавленными частицами фосфатно-кремнистой мелочи.

2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ АГЛОМЕРАЦИИ ФОСФАТНО-КРЕМНИСТОЙ МЕЛОЧИ С ФЛЮСУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ КАК ВВП И НКР

В работе авторов при агломерации сырья [120] фосфатное сырье смешивают с возвратом агломерата и твердым топливом, в составе которого используют теплоизоляционную шихту печей графитации электродного производства или шунгит или нефтешлам в количестве 30-100% масс.

Шихту увлажняют производственной водой или 30 %-ой водной суспензией коттрельной пыли или сульфид-спиртовой барды до влажности 5-8 мас.%, окомковывают, загружают на паллеты колосниковой решетки агломерационной машины, поверх слоя из годного агломерата класса 10-20 мм, зажигают находящееся в слое шихты твёрдое топливо продукта ми сгорания газовой смеси, содержащей 60-90 % природного газа и 10-40 % печного газа и спекают.

Недостатками указанного способа являются необходимость использования при производстве жёлтого фосфора в качестве флюса до 10-15 % кварцитов на 1 тонну конечного продукта и большой выход мелочи агломерата, класса менее 5 мм после испытания его в стандартном барабане.

Нами предложен способ агломерации фосфатного сырья [120], который позволяет получить офлюсованный фосфоритный агломерат с высокими технологическими свойствами.

По предлагаемому способу производят увлажнение и окомкование шихты с последующей ее загрузкой на колосниковую решетку агломерационной машины, затем её зажигание газообразным топливом, спекание с последующим охлаждением спёка, его дроблением и выделением готового продукта, в состав шихты вводят флюсующую добавку и дополнительное агломерационное топливо, в качестве которых используют никель-кобальтсодержащую руду (НКР) и внутренние вскрышные породы (ВВП) - отходы угледобывающей промышленности при следующем соотношении компонентов, мас. %:

фосфатное сырье	55,0-67,0
возврат агломерата	14-16
никель-кобальтсодержащая руда	3-17
внутренние вскрышные породы	3-17
твердое топливо (коксовая мелочь)	3-5,

шихту увлажняют с целью снижения пылеуноса, окомковывают и загружают шихту на колосниковую решетку агломерационной машины и технологический процесс ведут в соответствии с технологическим регламентом.

Спекание аглошихты ведут в течение 35-45 минут при сохранении модуля кислотности офлюсованного фосфоритного агломерата, равного 0,93-1,16.

Повышение прочности в процессе высокотемпературного обжига, по нашему мнению, происходит за счёт образования в системе «жидкое - твёрдое»

алюмосиликатных и фосфорит-никель-кобальт кальциевых соединений, которые при охлаждении затвердевают, создавая трудно-разрушаемые связки между более крупными оплавленными частицами фосфатно-кремнистой мелочи.

Термодинамическую вероятность протекания основных реакций твердофазного взаимодействия между компонентами шихты оценивают путем расчета и определения Изменения энергии Гиббса для ряда химических соединений в интервале температур 673-1873 °К.

Расчет в исследуемой системе проводили только для наиболее для наиболее вероятных взаимодействий, приведенных ниже:

- 1) $2\text{CaCO}_3 + 2\text{SiO}_2 + 6\text{NiO} + 6\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + 2\text{Ni}_3\text{C} + 6\text{CO}_2$
- 2) $2\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 + 2\text{NiO} + 2\text{C} + \text{O}_2 = \text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + 2\text{Ni} + 3\text{CO}_2$
- 3) $2\text{CaCO}_3 + 2\text{SiO}_2 + 6\text{NiO} + 9\text{C} + 2\text{O}_2 = 3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{Ni}_3\text{C} + 7\text{CO}_2$
- 4) $\text{CaCO}_3 + 6\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + \text{O}_2 = \text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2 + 4\text{CO}_2$
- 5) $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 + 2\text{CoO} + 3\text{C} + \text{O}_2 = \text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + \text{Co}_2\text{C} + 3\text{CO}_2$
- 6) $2\text{CaCO}_3 + 2\text{SiO}_2 + 2\text{CoO} + 4\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + \text{Co}_2\text{C} + 5\text{CO}_2$
- 7) $3\text{CaCO}_3 + 3\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + \text{O}_2 = 3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{CO}_2$
- 8) $2\text{CaCO}_3 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{NiO} + 2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ni}_3\text{C} + \text{CO}_2$
- 9) $2\text{CaCO}_3 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiO} + \text{C} + 2\text{O}_2 = 2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ni} + 2\text{CO}_2$

Для удобства последующих расчетов в таблице 1 приведены исходные данные для реакции (1).

Таблица 8 - Исходные данные для расчета термодинамической вероятности реакции (1)

Вещество	H ₂₉₈	S ₂₉₈	a	b·10 ⁻³	c'·10 ⁵
CaCO ₃	1206,7	92,9	104,5	21,9	-25,9
SiO ₂	879,5	41,84	46,9	34,3	-11,3
NiO	248,35	38,1	-20,9	240,9	16,27
C	0	5,7	16,7	4,3	-8,3
O ₂	0	205,3	31,46	4,2	-1,67
2CaO·SiO ₂	126,36	127,6	151,67	36,9	-30,3
Ni ₃ C	-55,65	106,27	0	0	0
CO ₂	395,4	213,8	44,14	9,03	-8,5
Изменения:	-3275,0	885,4	107,45	-1513,1	-109,55·10 ⁵

1. Используя данные, представленные в таблице (1) получены следующие характеристические термодинамические функции первичных реакции по известному методу [136] : а) теплоемкость системы Δc_p от температуры

$$\Delta c_{p0} = \Delta c_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta c'/T^2$$

б) тепловой эффект реакции $\Delta I'$ от температуры

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = \Delta H_{298} + \Delta a \cdot (T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \Delta c' \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

в) энтропия ΔS от температуры

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT / T = \Delta S_{298} + \Delta a \ln \frac{T_2}{T_1} + \Delta b (T_2 - T_1) - \frac{\Delta c'}{2} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) =$$

г) стандартная энергия Гиббса от температуры

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T$$

Рассчитываем Δc_{p0} , Δf , ΔS , ΔG для реакции (1) по вышеприведенным уравнениям при различных температурах:

$$\Delta c_{p673} = 107,45 + (-1,5) \cdot 673 + (-109,55 \cdot 10^5 / 673^2) = -926,25 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$\Delta c_{p873} = 107,45 + (-1,5) \cdot 873 + (-109,55 \cdot 10^5 / 873^2) = -1216,42 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$\Delta c_{p1073} = 107,45 + (-1,5) \cdot 1073 + (-109,55 \cdot 10^5 / 1073^2) = -1511,56 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$\Delta c_{p1273} = 107,45 + (-1,5) \cdot 1273 + (-109,55 \cdot 10^5 / 1273^2) = -1808,8 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$\Delta c_{p1473} = 107,45 + (-1,5) \cdot 1473 + (-109,55 \cdot 10^5 / 1473^2) = -2107,1 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$\Delta c_{p1673} = 107,45 + (-1,5) \cdot 1673 + (-109,55 \cdot 10^5 / 1673^2) = -2405,96 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$\Delta c_{p1873} = 107,45 + (-1,5) \cdot 1873 + (-109,55 \cdot 10^5 / 1873^2) = -2705,17 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$\Delta H_{673} = -3275 + 107,4(673 - 298) + \frac{1,5}{2} (673^2 - 298^2) + \left(-109,55 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{673} \right) \right) = -265885,73 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta H_{873} = -3275 + 107,4(873 - 298) + \frac{1,5}{2} (873^2 - 298^2) + \left(-109,55 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{873} \right) \right) = -492888,75 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta H_{1073} = -3275 + 107,4(1073 - 298) + \frac{1,5}{2} (1073^2 - 298^2) + \left(-109,55 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{1073} \right) \right) = -755806,72 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta H_{1273} = -3275 + 107,4(1273 - 298) + \frac{1,5}{2} (1273^2 - 298^2) + \left(-109,55 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{1273} \right) \right) = -1088624,3 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta H_{1473} = -3275 + 107,4(1473 - 298) + \frac{1,5}{2}(1473^2 - 298^2) + \left(-109,55 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{1473} \right) \right) =$$

= - 1474239,3 Дж/моль

$$\Delta H_{1673} = -3275 + 107,4(1673 - 298) + \frac{1,5}{2}(1673^2 - 298^2) + \left(-109,55 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{1673} \right) \right) =$$

= - 1960128 Дж/моль

$$\Delta H_{1873} = -3275 + 107,4(1873 - 298) + \frac{1,5}{2}(1873^2 - 298^2) + \left(-109,55 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{1873} \right) \right) =$$

= - 2443827,7 Дж/моль

$$\Delta S_{673} = 885,4 + 107,4 \cdot \ln \frac{673}{298} + ((-1,5 \cdot (673 - 298))) + \left(-\frac{109,55}{2} \left(\frac{1}{673^2} - \frac{1}{298^2} \right) \right) =$$

410,46 Дж/моль·К

$$\Delta S_{873} = 885,4 + 107,4 \cdot \ln \frac{873}{298} + ((-1,5 \cdot (873 - 298))) + \left(-\frac{109,55}{2} \left(\frac{1}{873^2} - \frac{1}{298^2} \right) \right) =$$

141,53 Дж/моль·К

$$\Delta S_{1073} = 885,4 + 107,4 \cdot \ln \frac{1073}{298} + ((-1,5 \cdot (1073 - 298))) + \left(-\frac{109,55}{2} \left(\frac{1}{1073^2} - \frac{1}{298^2} \right) \right) =$$

- 60,27 Дж/моль·К

$$\Delta S_{1273} = 885,4 + 107,4 \cdot \ln \frac{1273}{298} + ((-1,5 \cdot (1273 - 298))) + \left(-\frac{109,55}{2} \left(\frac{1}{1273^2} - \frac{1}{298^2} \right) \right) =$$

- 450,33 Дж/моль·К

$$\Delta S_{1473} = 885,4 + 107,4 \cdot \ln \frac{1473}{298} + ((-1,5 \cdot (1473 - 298))) + \left(-\frac{109,55}{2} \left(\frac{1}{1473^2} - \frac{1}{298^2} \right) \right) =$$

-607,41 Дж/моль·К

$$\Delta S_{1673} = 885,4 + 107,4 \cdot \ln \frac{1673}{298} + ((-1,5 \cdot (1673 - 298))) + \left(-\frac{109,55}{2} \left(\frac{1}{1673^2} - \frac{1}{298^2} \right) \right) =$$

-964,24 Дж/моль·К

$$\Delta S_{1873} = 885,4 + 107,4 \cdot \ln \frac{1873}{298} + ((-1,5 \cdot (1873 - 298))) + \left(-\frac{109,55}{2} \left(\frac{1}{1873^2} - \frac{1}{298^2} \right) \right) =$$

-1250,8 Дж/моль·К

$$\Delta G_{673} = - 255949,22 - 470,96 \cdot 673 = - 578289,3 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta G_{873} = - 481888,75 - 191,53 \cdot 873 = - 649094,44 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta G_{1073} = - 742836,69 - (- 84,27 \cdot 1073) = - 652414,98 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta G_{1273} = - 1074851,3 - (- 364,33 \cdot 1273) = - 611059,21 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta G_{1473} = - 1459879,3 - (- 537,41 \cdot 1473) = - 668274,37 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta G_{1673} = - 1917128 - (- 934,24 \cdot 1673) = - 354144,48 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta G_{1873} = - 2428837,7 - (- 1220 \cdot 1873) = - 142279,3 \text{ Дж/моль}$$

Таблица 8 - Величина ΔG реакции (1) при различных температурах

Т, К	673	873	1073	1273	1473	1673	1873
ΔG , Дж /моль	-578289,3	-649094,44	-652415	- 611059	-668274,4	-354144,5	- 142279,3

Таблица 9 - Исходные данные для термодинамического исследования реакции (2)

Вещество	H_{298}	S_{298}	a	$b \cdot 10^{-3}$	$C' \cdot 10^5$
CaCO ₃	1206,7	92,9	104,5	21,9	-25,9
SiO ₂	879,5	41,84	46,9	34,3	-11,3
NiO	248,35	38,1	-20,9	240,9	16,27
C	0	5,7	16,7	4,3	-8,3
O ₂	0	205,3	31,46	4,2	-1,67
2CaO·SiO ₂	126,36	127,6	151,67	36,9	-30,3
Ni	0	29,8	25,23	- 10,42	0
CO ₂	395,4	213,8	44,14	9,03	-8,5
Изменения:	- 2565,74	482,82	48,83	-514,6·10 ⁻³	-142,9·10 ⁵

Таблица 10 - Величина ΔG реакции (2) при различных температурах

Т, К	673	873	1073	1273	1473	1673	1873
ΔG , Дж /моль	-166846,26	-450234,06	-510594,44	-552573	-684776	-643992,6	-561730

Таблица 11 - Исходные данные для термодинамического исследования реакции (3)

Вещество	H_{298}	S_{298}	a	$b \cdot 10^{-3}$	$C' \cdot 10^5$
1	2	3	4	5	6
CaCO ₃	1206,7	92,9	104,5	21,9	-25,9
SiO ₂	879,5	41,84	46,9	34,3	-11,3
NiO	248,35	38,1	-20,9	240,9	16,27
C	0	5,7	16,7	4,3	-8,3

Продолжение таблицы 11

O ₂	0	205,3	31,46	4,2	-1,67
3CaO·2SiO ₂	198,8	210,87	215,64	0	0
Ni ₃ C	-55,65	106,27	0	0	0
CO ₂	395,4	213,8	44,14	9,03	-8,5
Изменения:	- 2158,5	326,82	42,83	-321,6·10 ⁻³	-21,9·10 ⁵

Таблица 12 - Величина ΔG реакции (3) при различных температурах

Т, К	673	873	1073	1273	1473	1673	1873
ΔG , Дж/ моль	2545	-5478	-145787	-215487	-345788	-425487	-215477

Таблица 13 - Исходные данные для термодинамического исследования реакции (4)

Вещество	H ₂₉₈	S ₂₉₈	a	b·10 ⁻³	C'·10 ⁵
CaCO ₃	1206,7	92,9	104,5	21,9	-25,9
Al ₂ O ₃	254,5	21,84	48,9	32,3	-8,3
C	0	5,7	16,7	4,3	-8,3
O ₂	0	205,3	31,46	4,2	-1,67
CaO·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	5446,54	215,2	0	0	0
CO ₂	395,4	213,8	44,14	9,03	-8,5
Изменения:	- 2565,74	482,82	48,83	-514,6·10 ⁻³	-142,9·10 ⁵

Таблица 14 - Величина ΔG реакции (4) при различных температурах:

Т, К	673	873	1073	1273	1473	1673	1873
ΔG , Дж /моль	-69549	-159628	-245876	- 254698	-215478	-159627	- 142279,3

Таблица 15 - Исходные данные для термодинамического исследования реакции (5)

Вещество	H ₂₉₈	S ₂₉₈	a	b·10 ⁻³	C'·10 ⁵
CaCO ₃	1206,7	92,9	104,5	21,9	-25,9
SiO ₂	879,5	41,84	46,9	34,3	-11,3
CoO	238,7	52,9	46,9	240,9	16,27
C	0	5,7	16,7	4,3	-8,3
O ₂	0	205,3	31,46	4,2	-1,67
CaO·SiO ₂	89,9	81,93	111,35	36,9	-30,3
Co ₂ C	-16,72	74,4	0	- 10,42	0
CO ₂	395,4	213,8	44,14	9,03	-8,5
Изменения:	- 1304,22	346,19	-83,83	-33,51·10 ⁻³	-20,46·10 ⁵

Таблица 16 - Величина ΔG реакции (5) при различных температурах:

Т, К	673	873	1073	1273	1473	1673	1873
ΔG , Дж /моль	-232764,37	-292970,0	-338380,4	-399969	-460595	-495040,5	-538694

Таблица 17 - Исходные данные для термодинамического исследования реакции (6)

Вещество	H_{298}	S_{298}	a	$b \cdot 10^{-3}$	$C' \cdot 10^5$
CaCO ₃	1206,7	92,9	104,5	21,9	-25,9
SiO ₂	879,5	41,84	46,9	34,3	-11,3
CoO	238,7	52,9	46,9	240,9	16,27
C	0	5,7	16,7	4,3	-8,3
O ₂	0	205,3	31,46	4,2	-1,67
2CaO·SiO ₂	126,23	127,6	151,67	36,9	-30,3
Co ₂ C	-16,72	74,4	0	-10,42	0
CO ₂	395,4	213,8	44,14	9,03	-8,5
Изменения:	-2562,2	773,42	-125,17	$-61,11 \cdot 10^{-3}$	$-108,97 \cdot 10^5$

Таблица 18 - Величина ΔG реакции (6) при различных температурах

Т, К	673	873	1073	1273	1473	1673	1873
ΔG , Дж /моль	-551224,87	-693667,96	-826030,4	-953932	-1073426	-1187502	-1294985

Таблица 26 - Исходные данные для термодинамического исследования реакции (7)

Вещество	H_{298}	S_{298}	a	$b \cdot 10^{-3}$	$C' \cdot 10^5$
CaCO ₃	1206,7	92,9	104,5	21,9	-25,9
Al ₂ O ₃	48,5	41,5	-48,9	0	-21,3
C	0	5,7	16,7	4,3	-8,3
O ₂	0	205,3	31,46	4,2	-1,67
3CaO·SiO ₂ ·2Al ₂ O ₃	154,8	195,7	198,64	0	0
CO ₂	395,4	213,8	44,14	9,03	-8,5
Изменения:	154,7	214,82	-48,83	$-325,7 \cdot 10^{-3}$	$-54,9 \cdot 10^5$

Таблица 19 - Величина ΔG реакции (7) при различных температурах:

Т, К	673	873	1073	1273	1473	1673	1873
ΔG , Дж/моль	125486	99655	125954	84522	65224	35547	48555

Таблица 20 - Исходные данные для термодинамического исследования реакции (8)

Вещество	H ₂₉₈	S ₂₉₈	a	b·10 ⁻³	C'·10 ⁵
CaCO ₃	1206,7	92,9	104,5	21,9	-25,9
Fe ₂ O ₃	-25,5	-78,84	-78,9	9,1	-9,3
NiO	248,35	38,1	-20,9	240,9	16,27
C	0	5,7	16,7	4,3	-8,3
O ₂	0	205,3	31,46	4,2	-1,67
2CaO·Fe ₂ O ₃	28,8	171,7	204,64	0	-88,2
Ni ₃ C	-55,65	106,27	0	0	0
CO ₂	395,4	213,8	44,14	9,03	-8,5
Изменения:	95,7	198,82	-47,8	-345,2·10 ⁻³	-65,9·10 ⁵

Таблица 29 - Величина ΔG реакции (8) при различных температурах

T, К	673	873	1073	1273	1473	1673	1873
ΔG , Дж/ моль	-95486	-45458	-40120	-30544	-25784	-35547	-32555

Таблица 21 - Исходные данные для термодинамического исследования реакции (9)

Вещество	H ₂₉₈	S ₂₉₈	a	b·10 ⁻³	C'·10 ⁵
CaCO ₃	1206,7	92,9	104,5	21,9	-25,9
Fe ₂ O ₃	-25,5	-78,84	-78,9	9,1	-9,3
NiO	248,35	38,1	-20,9	240,9	16,27
C	0	5,7	16,7	4,3	-8,3
O ₂	0	205,3	31,46	4,2	-1,67
2CaO·Fe ₂ O ₃	28,8	171,7	204,64	0	-88,2
Ni	0	29,8	25,23	-10,42	0
CO ₂	395,4	213,8	44,14	9,03	-8,5
Изменения:	82,7	185,82	-21,8	-348,7·10 ⁻³	-74,1·10 ⁵

Таблица 22 - Величина ΔG реакции (9) при различных температурах

T, К	673	873	1073	1273	1473	1673	1873
ΔG , Дж /моль	154045	130154	114858	84589	72457	65478	45487

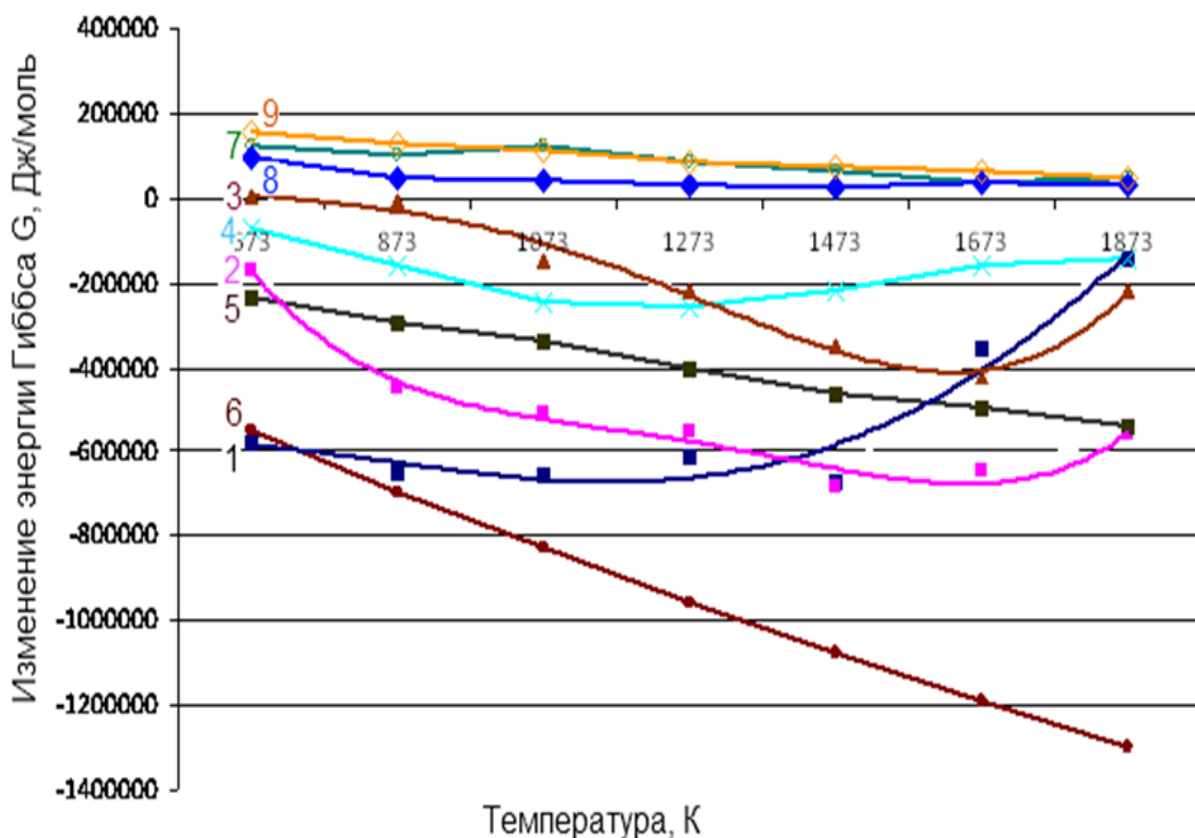


Рисунок 2 - Результаты расчетов Изменения энергии Гиббса ΔG при протекании реакции по уравнениям (1) – (9)

Согласно представленного на рисунке 2. зависимости Изменения энергии Гиббса ΔG реакций (1) – (9) твердофазного взаимодействия в окислительной и восстановительной среде можно предположить следующее:

- реакции взаимодействия (7) - (9) между компонентами шихтовой смеси в области исследованных температур теоретически невозможны, так как во всем интервале исследованных температур значения энергии Гиббса $\Delta G > 0$;

- реакции взаимодействия (1) - (4) компонентов шихты с образованием металлического никеля, карбида никеля Ni_3C , а также силикатов $2CaO \cdot SiO_2$, $CaO \cdot SiO_2$, $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ в области исследованных температур (400-1600⁰ C) термодинамически возможны, в связи с тем, что $\Delta G < 0$;

- реакции твердофазного взаимодействия (3) с образованием силиката кальция $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ и карбида никеля Ni_3C в интервале температур $673\text{-}1873^0\text{ K}$ термодинамически вероятны;

- реакции твердофазного взаимодействия (5) и (6) с образованием силикатов кальция $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и карбида кобальта Co_2C в интервале температур $673\text{-}1873^0\text{ K}$ термодинамически вероятны.

В условиях агломерационного процесса нагрев шихтовых материалов до максимальных температур зоны горения топлива осуществляется за очень короткое время. При этом практическое значение имеет взаимодействие между твердыми фазами в начальной стадии.

Присутствие в составе шихты агломерационного процесса никель-кобальтсодержащей руды и внутренних вскрышных пород угледобычи в количестве 10% к весу фосфорита каждой по уравнениям (1) – (7) снижает температуру плавления на $50\text{-}100^0\text{ C}$ и оказывает благоприятное воздействие на структуру получаемого агломерата, увеличивая его прочностные характеристики на 10-15%.

3 ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА АГЛОМЕРАЦИИ НИКЕЛЬ-, КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩЕЙ ФОСФОРИТНОЙ МЕЛОЧИ

3.1 Схема установки. Методика проведения опытов

Для проведения исследований была разработана и смонтирована укрупненная лабораторная установка, включающая аглочашу для агломерации фосфоритной мелочи, приведенная на рисунке 3 [124, с.43].

Лабораторная установка оснащена системой контроля и регулирования температуры и давления при работе аглочаша [129, 130].

В процессе агломерации в качестве флюсующей добавки и дополнительного агломерационного топлива использовались некондиционная никель-кобальтсодержащая руда (НКР) и внутренние вскрышные породы (ВВП) - отходы угледобывающей промышленности.

Введение в шихту до 10% внутренних вскрышных пород и никель-кобальтсодержащей руды позволяет снизить расход твердого топлива (металлургического кокса) до 15 – 20%, получить более прочный по сравнению с существующей технологией агломерат и при дальнейшем синтезе фосфора из офлюсованного агломерата легированный ценными элементами ферросплав.

Вышеуказанные эффекты достигаются за счет:

- содержания во внутренних вскрышных породах до 50% свободного углерода;

- получения жидкофазной эвтектики в слое спекаемого материала на 10-12% (отн.) больше, чем по существующей технологии за счет содержания легкоплавких минералов в НКР и ВВП.

Для решения поставленной задачи был произведен отбор проб внутренних вскрышных пород, образующихся при добыче бурых углей Ленгерского месторождения (Казахстан, Южно-Казахстанская область) и никелькобальтсодержащей некондиционной руды Кемпирсайского месторождения (Казахстан, Актюбинская область), а также проведены исследования процесса агломерации мелочи фосфоритов месторождения Жанатас в смеси с вышеуказанными добавками.

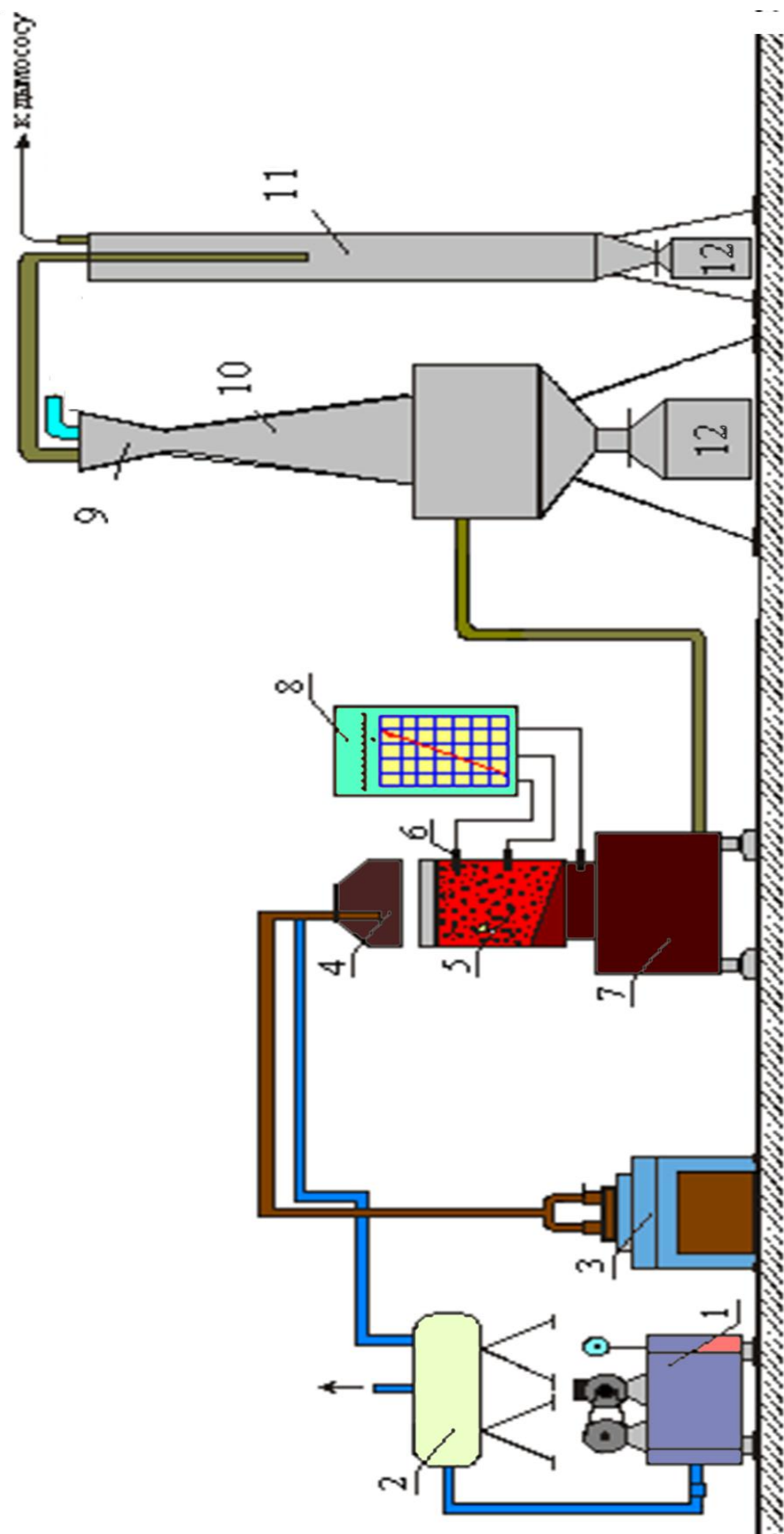
Химический состав шихтовых материалов содержал (в %):

- внутренние вскрышные породы бурых углей Ленгерского месторождения: Cr_2O_3 – до 0,1; Fe_2O_3 - 2,6-11,9; Al_2O_3 – 6,5-9,5; SiO_2 - 48-52; CaO – 0,5-2,5; MgO - 0,9-2,9; $C_{св}$ - 25-35; K_2O - 0,4-0,7; Na_2O - 0,3-0,5; прочее до 100;

- никелькобальтсодержащие руды: NiO - 0,88; CoO - 0,05; Cr_2O_3 - 1,4; Fe_2O_3 - 20,4 Al_2O_3 - 6,4; SiO_2 - 31,6; CaO - 0,6; MgO – 6; $C_{св}$ - 1,1;

- фосфориты месторождения Жанатас: P_2O_5 – 21,2; SiO_2 – 24,1; CaO – 36,8; MgO – 2,1; Al_2O_3 – 1,6; Fe_2O_3 – 1,7.

Для осуществления процесса агломерации шихтовую смесь, взятую в определенных соотношениях и содержащую: фосфатное сырье 55,0-67,0 %, крупностью 3 - 10 мм; возврат мелочи агломерата 14-16%, крупностью 0-5



1-компрессор; 2-распределитель; 3-топливный аппарат; 4-зажигательный горн; 5-агломерационный горн; 6-агломерационный цилиндр; 7-термопары; 8- КСП-4; 9- труба «Вентури»; 10- труба «Вентури»; 11-каплеуловитель; 12-приемник для шлама

Рисунок 3 - Схема укрупнено-лабораторной агломерационной установки

мм, никель-кобальтсодержащую руду 3-17%, крупностью 0-5 мм, внутренние вскрышные породы 3-17 %, крупностью 0-5 мм, твердое топливо (коксовая мелочь) 3-5 %, крупностью 0-3мм, смешивают, увлажняют до влажности 6-8 %, окомковывают и загружают на колосниковую решетку аглочаши высотой слоя 200-220 мм поверх 10-20 мм слоя «постели» из агломерата фракции 8-16 мм. Затем находящийся в шихте топливо зажигают путем прососа газа-теплоносителя, образованного за счет сжигания природного газа в горелке [129, 130].

Спекание шихты после зажигания проводят в течение 35-45 минут при разрежении 800-1000 мм вод. столба. Полученный спёк охлаждают и дробят для выделения годного агломерата класса 8-70 мм.

Механическую прочность годного агломерата определяют путем испытания его в стандартном барабане по ГОСТ [70]. Выход мелочи агломерата, определяемый по образованию класса материала менее 5мм после испытания в стандартном барабане, составляет 23,2 %, а удельная производительность по годному агломерату – 0,765 т/м-час.

3.2 Определение оптимального состава компонентов шихты на процесс агломерации

На основании данных химических анализов, приведенных в таблицах 1-4, произведен расчет и составлено несколько композиций из шихтовой смеси для подбора оптимального состава компонентов шихты из мелочи класса 0-10 мм, для процесса агломерации представленный в таблице 23.

Для проведения исследований подготовлены исходные сырьевые материалы: фосфориты, углеродсодержащие отходы или внутренние вскрышные породы, никель-кобальтсодержащая руда для агломерации на пилотной укрупнено – лабораторной установке с получением фосфоритного офлюсованного агломерата. В качестве исходных компонентов использовали мелочь фосфорита с НДФЗ филиала ТОО «Казфосфат», никель-кобатовую руду, коксовую мелочь, и отходы угледобычи Ленгерских углей. Химический состав исходных компонентов приведен в таблице 23.

Таблица 23 - Химический состав исходных компонентов, %

Компонент	P ₂ O ₅	CaO	Mg O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Mn	C _{св}	S	H ₂ O	NiO	CoO	Cr ₂ O ₃
Фосфорит (мелочь)	21,2	36,8	2,2	24,1	1,7	1,6	0,05	-	-	0,7	-	-	-
Возврат агломерата	17,4	29,4	2,2	27,1	4,0	3,1	9,5	-	-	-	-	-	-
НКР	-	1,1	9,6	45,3	21,4	8,3	-	1,4	-	-	1,4	0,076	1,3
Кокс	-	1,5	0,4	4,9	2,2	1,8	-	86,0	0,8	1,1	-	-	-
ВВП	-	2,1	0,3	35,8	5,47	8,0	-	18,6	-	6,8	-	-	0,1

Ленгерские углеотходы образовались при шахтной добыче углей. Проведенные физико-химические анализы показали, что углеродсодержащие отходы Ленгерских углей представляют углеродсодержащую породу с низким содержанием углерода. Количество углеродсодержащих отходов добычи Ленгерских углей составляет ≈ 6 млн.т. При агломерации отходы добычи Ленгерских углей выполняют роль топливного компонента и кварцсодержащего материала. В качестве дополнительного кварцсодержащего материала и флюсующего компонента легированного металлами Ni, Co, Cr в работе использованы некондиционные никель-кобальтсодержащая руда.

В ходе экспериментальных исследований проведен химический анализ вышеприведенных проб по основным компонентам, данные о которых приведены в таблицах 24-27 и на рисунке 4-7.

Таблица 24 - Химический состав мелочи фосфоритов месторождения Жанатас

№ п/п	Содержание компонентов (% , масс.)											Ито-го
	P ₂ O ₅	SiO ₂	CaO	MnO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₂	CO ₂	п.п.п.	
1	19,5	24,1	36,7	2,3	1,8	1,5	0,2	0,4	0,4	6,2	6,9	100
2	21,3	22,5	35,6	2,1	1,3	2,2	0,55	0,8	0,5	6,05	7,1	100
3	19,8	22,9	36,7	2,4	1,6	2,3	0,4	0,65	0,3	5,35	7,6	100
4	22,1	22	35,7	1,8	1,9	2,3	0,5	0,9	0,65	5,25	6,9	100
5	21,6	22,8	37	2,5	1,5	1,2	0,2	0,4	0,1	5,3	7,4	100
6	20,1	25,2	36,4	1,7	1,55	1,7	0,3	0,5	0,4	5,35	6,8	100
7	19,8	24,7	35,9	2,3	1,8	1,4	0,15	0,2	0,15	6,2	7,4	100
8	19,7	24,3	36,3	1,9	1,9	1,8	0,4	0,4	0,3	5,6	7,4	100
9	20,9	23,9	36,4	1,8	1,7	1,05	0,1	0,35	0	6	7,8	100
10	21,2	24,6	36,3	2,2	1,1	1,4	0,2	0,4	0,2	5,7	6,7	100
ср. показ.	20,6	23,7	36,3	2,1	1,615	1,685	0,3	0,5	0,3	5,7	7,2	100

Таблица 25 - Химический состав мелочи возврата процесса агломерации фосфоритов

№ п/п	Содержание компонентов (% , масс.)											Ито-го
	P ₂ O ₅	SiO ₂	CaO	MnO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₂	CO ₂	п.п.п.	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	19,5	24,1	36,7	2,3	1,8	1,5	0,2	0,4	0,4	6,2	6,9	100
2	21,3	22,5	35,6	2,1	1,3	2,2	0,55	0,8	0,5	6,05	7,1	100
3	19,8	22,9	36,7	2,4	1,6	2,3	0,4	0,65	0,3	5,35	7,6	100
4	22,1	22	35,7	1,8	1,9	2,3	0,5	0,9	0,65	5,25	6,9	100
5	21,6	22,8	37	2,5	1,5	1,2	0,2	0,4	0,1	5,3	7,4	100
6	20,1	25,2	36,4	1,7	1,55	1,7	0,3	0,5	0,4	5,35	6,8	100

Продолжение таблицы 25

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
7	19,8	24,7	35,9	2,3	1,8	1,4	0,15	0,2	0,15	6,2	7,4	100
8	19,7	24,3	36,3	1,9	1,9	1,8	0,4	0,4	0,3	5,6	7,4	100
9	20,9	23,9	36,4	1,8	1,7	1,05	0,1	0,35	0	6	7,8	100
10	21,2	24,6	36,3	2,2	1,1	1,4	0,2	0,4	0,2	5,7	6,7	100
Сред.	20,6	23,7	36,3	2,1	1,615	1,685	0,3	0,5	0,3	5,7	7,2	100

Таблица 26 - Химический состав внутренних вскрышных пород угледобычи бурых углей Ленгерского месторождения

№ п/п	Содержание компонентов (% масс.)											Ито -го
	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Ca O	Mn O	C _{св.}	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₂	прочее	
1	0,02	2,7	9,4	50,9	1,6	2,9	30,78	0,4	0,4	0,7	0,2	100
2	0,07	3,6	9,1	49,2	0,7	2,3	33,38	0,3	0,5	0,6	0,25	100
3	0,04	3,8	6,5	50,3	1,9	2,7	32,84	0,65	0,3	0,8	0,17	100
4	0,12	2,9	9,4	51,8	2,1	1,6	29,82	0,7	0,47	0,87	0,22	100
5	0,13	4,2	6,8	49,7	2,3	1,2	33,99	0,46	0,37	0,66	0,19	100
6	0,11	4,9	7,2	49,2	2,5	1,9	32,03	0,5	0,4	1,1	0,16	100
7	0,13	5,3	6,7	49,5	2,1	1,1	33,09	0,48	0,64	0,78	0,18	100
8	0,02	9,8	6,5	48,3	1,2	0,9	31,17	0,6	0,34	0,94	0,23	100
9	0,07	7,8	6,7	50,1	0,9	1,4	31,13	0,35	0,4	0,84	0,31	100
10	0,09	9,7	6,9	48,1	0,5	0,9	31,68	0,4	0,37	1,2	0,16	100
Сред.	0,08	5,47	7,52	49,71	1,5 8	1,69	31,99 1	0,48 4	0,41 9	0,84 9	0,207	100

Таблица 27 - Химический состав никель-кобальтсодержащих некондиционных руд

№ п/п	Содержание компонентов (% масс.)										Итого
	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	C _{св.}	CoO	NiO	прочее	
1	1,1	20,1	6,1	32,4	0,7	6,43	1,23	0,05	1,02	30,87	100
2	1,6	20,2	6,7	32,1	0,4	6,23	1,16	0,07	0,95	30,59	100
3	1,45	20,6	6,1	30,9	0,45	5,78	0,96	0,04	0,92	32,8	100
4	1,35	21,1	6,3	31,5	0,65	6,24	0,99	0,05	0,85	30,97	100
5	1,43	20,7	6,3	32	0,7	6,05	1,18	0,06	0,95	30,63	100
6	1,34	21	6,2	31,6	0,67	5,65	1,04	0,07	0,84	31,59	100
7	1,43	21,3	6,1	31,7	0,56	5,89	0,96	0,08	0,9	31,08	100
8	1,53	19,6	6,5	31,1	0,57	6,34	1,04	0,04	0,93	32,35	100
9	1,42	20,2	6,8	32,6	0,54	5,96	1,23	0,07	0,89	30,29	100
10	1,35	19,2	6,9	30,1	0,76	6,43	1,21	0,07	0,75	33,23	100
Сред.	1,4	20,4	6,4	31,6	0,6	6,1	1,1	0,06	0,9	31,44	100

Элемент	Весовой %
F	2.5
Na	0.22
Mg	1.44
Al	1.1
Si	8.3
P	7.8
S	0.2
K	0.64
Ca	21.1
Fe	1.02

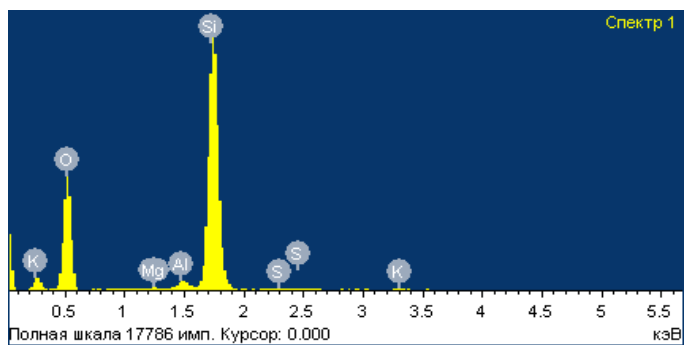
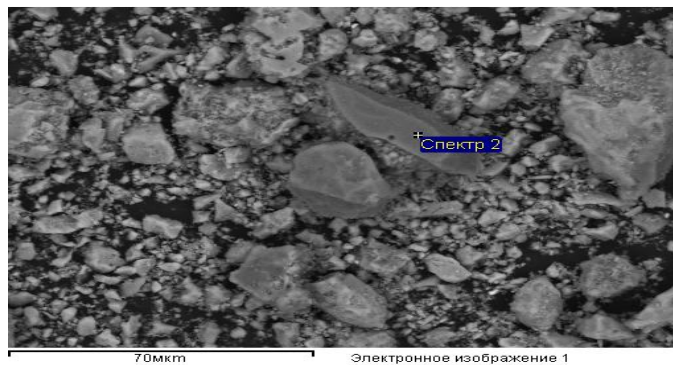


Рисунок 4 - Мелочь фосфоритной руды месторождения Жанатас.

Элемент	Весовой %
Mg	1.33
Al	4.04
Si	25.47
Ca	0.73
C	32.10
Fe	4.20

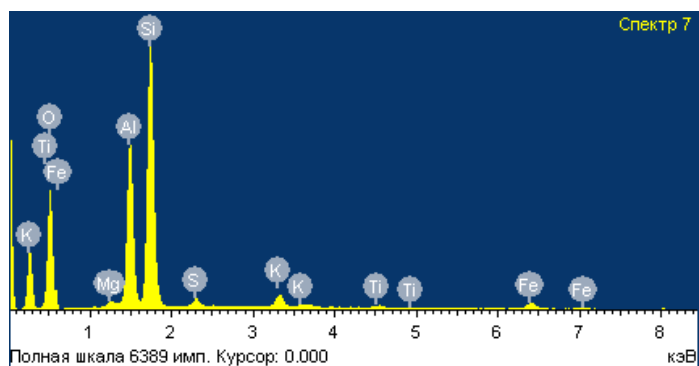


Рисунок 5 - Внутренние вскрышные породы Ленгерского месторождения бурых углей

Элемент	Весовый %
НТ	%
Ni	1.15
Al	4.14
Mg	3.70
Si	20.3
Ca	0.71
Fe	10.41
Co	0.04

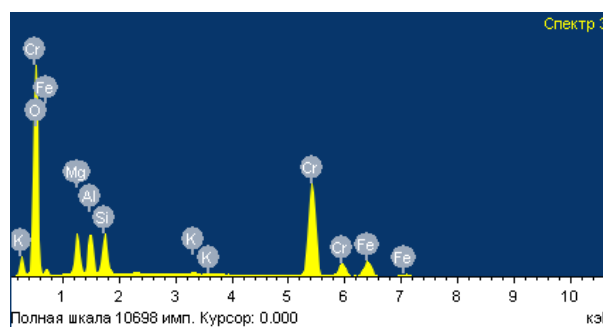


Рисунок 6 - Никель-кобальтсодержащая руда

Элемент	Весовой %
НТ	%
C	62.15
Si	17.21
Fe	4.05
Al	12.14

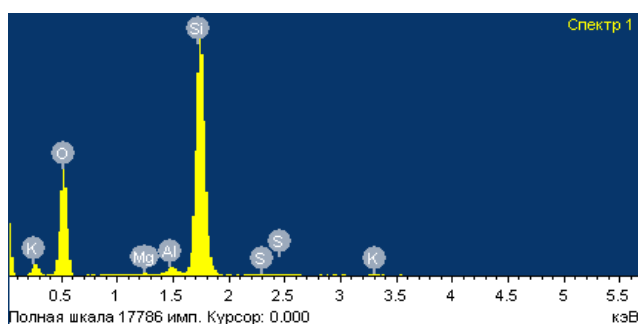


Рисунок 7 - Коксовая мелочь

3.3 Разработка и монтаж пилотной установки для проведения электроплавки полученных офлюсованных агломератов

Для проведения исследований электрической плавки полученных офлюсованных агломератов с последующим получением желтого фосфора, представленная на рисунке 8 была смонтирована дуговая печь

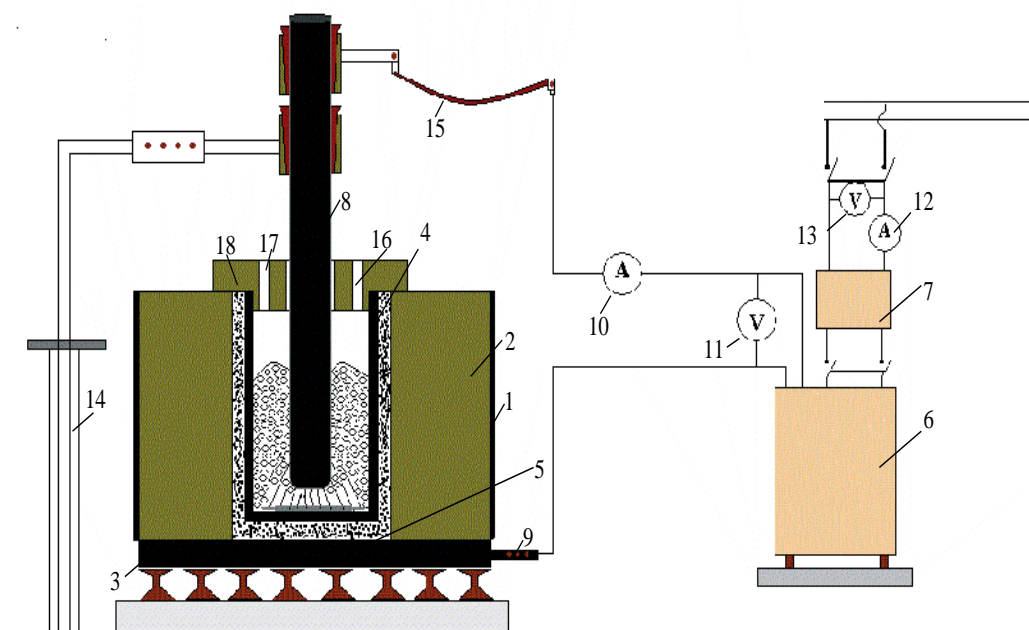
Пилотная установка оснащена системой контроля и регулирования температуры, вольт, амперных характеристик работы дуговой печи [128].

На одноэлектродной дуговой печи (рисунок 9) проведена электроплавка офлюсованного агломерата с модулем кислотности шихты 0,9 (первая плавка) и 0,95 (вторая плавка).

Процесс электровозгонки фосфора из офлюсованной шихты производился в течение 60 минут в вышеуказанной печи.

Общий вид разломов тиглей с продуктами плавки (рисунок 10) и продукты плавки (рисунок 11) приведены ниже.

Никель-кобальтовая руда и внутренние вскрышные породы угледобычи, класса 0-10 мм, подавалась на стадию смешения и окомкования аглошихты в тарельчатый гранулятор.

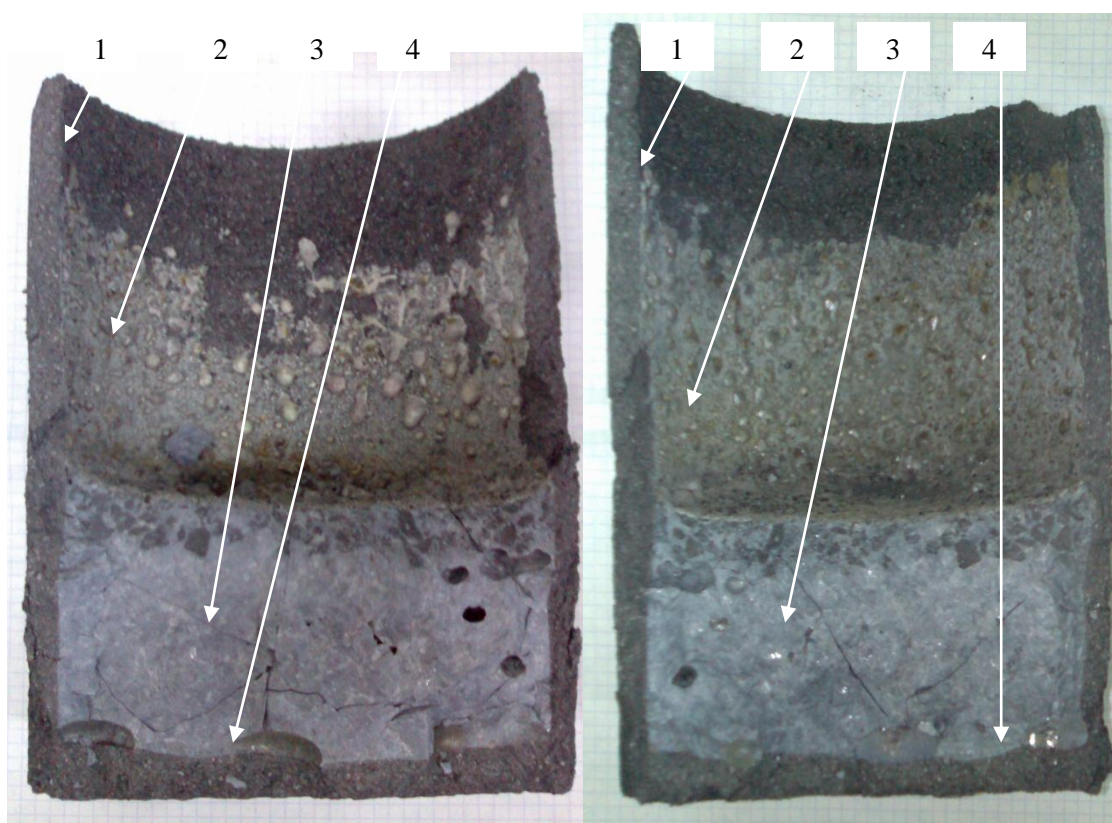


1– кожух печи, 2– хромомagneзитовая футеровка, 3– углеграфитовая подина, 4 – графитовый тигель, 5 – углеграфитовая «подушка», 6 – трансформатор ОСУ-80, 7 – терристорный регулятор, 8 – графитовый электрод, 9 – нижний токоподвод, 10 – 13 -контролирующие амперметры и вольтметры, 14 – механизм перемещения электрода, 15 – гибкая часть короткой сети, 16 – отверстие для вывода газов, 17 – отверстие для загрузки шихты, 18 – крышка печи.

Рисунок 8 - Схема установки с дуговой печью



Рисунок 9 - Общий вид одноэлектродной дуговой электропечи



1 – углиграфитовый тигель, 2 – возгоны на стенках тигля, 3 – фосфорный шлак, 4 – корольки феррофосфора с легирующими металлами

Рисунок 10 - Разлом тигля с материалом после плавки (опыт № 1)



1 - фосфорный шлак, 2 – корольки феррофосфора с легирующими металлами

Рисунок 11 - Общий вид продуктов электроплавки офлюсованного фосфоритного агломерата

3.4 Опытнo-промышленные испытания по обработке оптимальных параметров получения офлюсованного фосфоритного агломерата содержащего Ni и Co

На технологической линии агломерационного цеха №2 ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФЗ) были проведены испытания по получению офлюсованного агломерата на основе фосфоритной мелочи, поступающей на ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФЗ), никель-кобальт-хромовой руды и внутренних вскрышных пород, образовавшихся в процессе добычи Ленгерских углей.

Проведены исследования по определению оптимальных технологических показателей процесса агломерации фосфоритной мелочи с введением в ее состав внутренних вскрышных пород угледобычи и некондиционную никелькобальтсодержащую руду при следующих предельных значениях (в %): фосфориты - 55-67; никелькобальтсодержащие руды – 3-17 и внутренние вскрышные породы – 3-17, твердое топливо (мелочь металлургического кокса) – 3-5 и возврат мелочи агломерата – 14-16.

При этих значениях модуль кислотности шихтового материала составлял – 0,93-1,04, а снижение содержания коксовой мелочи 15 – 20%.

Полученная шихтовая смесь тщательно перемешивалась, увлажнялась водой до влажности 6-8% и подвергалась окомкованию в тарельчатом грануляторе.

Таблица 28 - Компоненты шихтовой смеси для подбора оптимального состава компонентов шихты процесса агломерации.

№/№ опытов	Состав шихты, в %					Модуль кислотности, м.к.	Выход мелочи класса – 5 мм, %.	Удельная производительность, м ² ·ч.
	Фосфорит	НКР	ВВП	Твердое топливо	Возврат агломерата			
1	56,6	10	15	3,4	15	1,16	27	0,73
2	56,3	12,5	12,5	3,7	15	1,14	25	0,76
3	56,0	15	10	4,0	15	1,08	25	0,76
4	55,9	17	8	4,1	15	1,09	26	0,75
5	62	3	17	3,0	15	1,1	26	0,75
6	61,0	5	15	3,4	15	1,08	25	0,76
7	61,0	10	10	4,0	15	1,03	24	0,765
8	60,5	15	5	4,5	15	0,98	25	0,76
9	60,0	17	3	5,0	15	0,96	25	0,76
10	66,0	5	10	4,0	15	0,90	27	0,73
11	66,0	7,5	7,5	4,0	15	0,93	26	0,75
12	67,0	7,5	7,5	4,0	14	0,93	25	0,75
13	65,0	7,5	7,5	4,0	16	0,96	27	0,74
14	60,0	10	10	4,0	16	1,1	26	0,75
15	62,0	10	10	4,0	14	1,04	24	0,78
16	55,0	12,5	12,5	4,0	16	1,15	25	0,75
17	57,0	12,5	12,5	4,0	14	1,12	25	0,76
18	55,0	15	10	4,0	10	1,05	25	0,70
19	57,0	15	10	4,0	14	1,02	24	0,77
20	55,0	10	15	4,0	16	1,12	25	0,70
21	57,0	10	15	4,0	14	1,07	34	0,78
22	70-75	-	-	5-6	20-25	0,7-0,85	25-28	0,65-0,78

Окомкованная шихта с влажностью 6-8% была уложена поверх слоя постели из прокаленного материала высотой 18-20 мм в аглошашу и подвергнута термической обработке при температуре 1000-1150⁰С в реакционной зоне печи. В качестве теплоносителя при ведении процесса агломерации использовалось тепло получаемое от электронагрева в печи сопротивления.

Время выдержки спекаемого материала в реакционной зоне с учетом времени соответствующего нахождению материала в зоне зажигания аглошашины 2-4 мин. и самопроизвольного охлаждения спека до узла дробления после аглошашины АКМ - 312 составляло 10-20 мин.

За период испытаний было переработано на агломерат офлюсованный 500 т фосфоритной мелочи, 50 т никель-кобальт-хромовой руды месторождения Кемпирсай и 50 т отходов добычи Ленгерских углей.

Исследования по агломерации вышеуказанной шихты проводили на установке, представленной на рисунке 12 по методикам, учитывающим условия агломерации фосфоритной мелочи промышленного производства Ново-Джамбулского фосфорного завода. Процесс спекания осуществляли на агломерационной чаше при постоянном разряжении 807кПа, создаваемом газодувками высокого давления. Отсасываемые продукты горения перед газодувками очищались от пыли в осадительных камерах и выбрасывались в атмосферу.

Измерение количества воздуха, проходящего через слой спекаемой шихты, осуществляли крыльчатыми анемометрами АСО-3, вмонтированными в специальную насадку, которая герметично соединялась с агломерационной чашей. Температура отходящих газов под колосниковой решеткой измерялась хромель-алюмелевой термопарой и регистрирующего прибора. Для исключения периферийных подсосов воздуха в чашу при загрузке шихты делалась бортовая подсыпка из мелкого агломерата. Перемешивание шихты производилось в смесителе в течение 4 мин при скорости вращения 2 оборота в минуту.

Окомкование шихты осуществляли на тарельчатом грануляторе диаметром 1000 мм при следующем оптимальном режиме: скорость вращения тарелки 18-20 оборотов в минуту, угол наклона тарелки 43° , время окомкования – 3 мин. Подготовленную шихту загружали в агломерационную чашу высотой 200-220мм на слой постели высотой 18-22мм из агломерата, крупностью 6-10мм.

После создания разряжения (2,94кПа) под колосниковой решеткой верхний слой шихты зажигали продуктами сгорания природного газа. Момент воспламенения твердого топлива, находящегося в шихте, принимали за начало процесса оплавления и спекания аглошихты. Начало подъема условной скорости фильтрации воздуха через слой и прекращение роста температуры отходящих газов под колосниковой решеткой принимали за окончание процесса спекания. После окончания процесса агломерации спек извлекали из чаши, разбивали до крупности 150-200мм и охлаждали до температуры 50-60⁰С.

Общее количества выхода мелочи за период испытания составляло от 46% до 50,4%), в среднем 48,3%, что на 15-20% (отн) меньше выхода мелочи класса-бмм по существующей (традиционной) технологии агломерации мелочи фосфоритов месторождения Жанатас и Чулуктау (54%).

Полученный офлюсованный агломерат, с модулем кислотности от 0,81 до 0,93, был переработан в рудотермической печи РКЗ-80ФМ №7. В период

Таблица 29 - Химический состав проб офлюсованного агломерата полученных в период опытно-промышленных испытаний

	Содержание компонентов, в %											Модуль кислотности
	P ₂ O ₅	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	NiO	CoO	Cr ₂ O ₃	CO	C _{общ}	
	20,8	25,3	38,7	2,3	2,8	1,3	0,10	0,001	0,113	0,4	0,2	0,81
	21,3	25,8	38,5	2,0	2,3	1,4	0,12	0,001	0,113	0,5	0,3	0,83
	20,9	26,3	38,1	2,4	1,9	1,4	0,12	0,001	0,113	0,4	0,2	0,87
	22,2	27,7	36,6	1,9	2,3	1,2	0,14	0,001	0,113	0,5	0,3	0,9
	21,8	26,8	38,0	2,5	2,6	1,3	0,16	0,001	0,113	0,4	0,2	0,84
	20,9	27,2	37,4	2,5	2,6	1,5	0,13	0,001	0,113	0,5	0,3	0,87
	22,0	27,8	36,7	2,6	2,8	1,4	0,14	0,001	0,113	0,6	0,4	0,91
	21,8	28,4	36,0	2,5	2,8	1,4	0,14	0,001	0,113	0,6	0,4	0,93
	20,9	29,1	35,1	2,5	2,8	1,3	0,15	0,001	0,113	0,5	0,3	0,94
	20,1	29,6	34,4	2,0	2,3	1,3	0,16	0,001	0,113	0,5	0,3	0,95
	22,0	30,0	33,8	2,6	2,9	1,3	0,14	0,001	0,113	0,5	0,3	0,96
	21,7	30,6	33,2	2,1	2,4	1,5	0,13	0,001	0,113	0,5	0,3	0,96
Усредненный	23,2	26,8	37,1	2,6	2,7	1,4	0,14	0,001	0,113	0,5	0,33	0,93

переработки офлюсованного агломерата отклонений от норм технологического регламента не наблюдалось, шлаки сливались без осложнений, содержание P₂O₅ в шлаках не превышало норм технологического режима.

В целом испытания показали возможность получения офлюсованного фосфоритного агломерата, содержащего никель-кобальт-хромовую руду и внутренние вскрышные породы угледобычи, с удовлетворительными прочностными показателями.

3.5 Опытные-промышленные испытания по обработке оптимальных параметров процесса электрической плавки в руднотермической печи

Далее на технологической линии с руднотермической печью мощностью 100 квт ТОО «Казхиминвест» проведены опытные испытания по переработке более 2 (двух) тонн офлюсованного фосфоритного агломерата содержащего никель- кобальтовую руду и внутренние вскрышные породы, образующиеся при добыче углей Ленгерского месторождения.

Обработка технологических параметров получения манганферросиликофосфора проводилась на ТОО НПФ «Казхиминвест» с использованием однофазной электропечи с трансформатором ОСУ-100/0,5-УКЛ U с тремя ступенями напряжения на низкой стороне:

I ступень: ($U = 18,4-49,0В, I=2000А$);

II ступень: ($U = 9,2-24,5В, I=4000А$);

III ступень: ($U = 4,6-12,3В, I=8000А$).

Ванна электропечи – хромомагнезитовая. Подина – углеграфитовая. Электрод ($d=0,25м$)- графитированный. Высота ванны электропечи 0,65м, диаметр ванны – 0,55м. Электрод перемещался с помощью механического

привода. Подина электропечи имела уклон 5 градусов в сторону летки. В верхней части печи имеется газовый короб, через который печные газы направлялись в пылеуловитель, рукавный фильтр. Газы после фильтра дымососом выбрасывались в атмосферу.

Для электроплавки использовали агломерат 10-25мм, кокс фракции 5-15мм. Агломерат содержал: P_2O_5 - 23,2; SiO_2 - 26,8; CaO - 37,1; MgO - 2,6; Al_2O_3 - 2,7; Fe_2O_3 - 1,4; CO_2 - 0,5; $C_{общ}$ - 0,31; $C_{гор}$ - 0,12; NiO - 0,14; CoO - 0,001; и Cr_2O_3 - 0,113.

Кокс имел следующий усредненный химический состав (%): влага 0,57, $C_{своб}$ 83,4% и летучие 1,99, зольность 14,0.

Усредненный химический состав кварцита (%): HO - 80,5; P_2O_5 - 1,3; Fe_2O_3 - 0,9; CaO - 6,5; CO_2 - 4,7;

Офлюсованный никель, кобальт, хром содержащий агломерат имел модуль кислотности от 0,81 до 0,93.

Переработка материала в руднотермической печи осуществлялась при следующей дозировке компонентов шихты: офлюсованный агломерат-80кг, кварцит 0,5 кг для подшихтовки и кокс металлургический 10,2кг.

Перед электроплавкой печь прогревалась электрической дугой, горячей между графитированным верхним электродом и коксом, уложенным на подину. Разогрев электропечи проводился в течение 24 часов с первоначальным использованием I ступени трансформатора с последующим переходом на вторую ступень. Осциллограммы розжига печи свидетельствуют о том, что режим розжига печи – дуговой (на кривых тока явно просматривается пик зажигания и пик гашения дуги). После нескольких плавок было установлен режим загрузки руды в электропечь и слива расплава. После выработки 1100-1200 кВт часов производили вскрытие летки ломиком и графитированным электродом размером 3х3см., насаженным на штангу длиной 2 м соединенным к трансформатору для розжига летки. После слива расплава (шлака совместно с ферросплавом) в изложницу ее транспортировали по наклонной эстакаде на площадку охлаждения и разборки (масса расплава в изложнице не превышала 30кг.). Расплав в изложнице охлаждали естественным способом в течение 4-5 часов. Затем проводили разборку изложницы с отделением ферросплава и шлака.

После слива расплава печь вновь загружалась шихтой по вышеотмеченному режиму. Шлак и металлизированная фаза взвешивались и анализировались на основные компоненты (табл. 30) [128, с.77].

Температура в зоне расплава печи составляла 1350-1400 °С. Время на разогрев печи до температуры полного расплавления шихты составила 40 мин, при плотности тока на электроде 3 а/см² и давлении в печи 10 мм. вод. столба. Нами разработан способ получения фосфора путем высокотемпературной плавки шихтовой смеси с возгонкой фосфора

Таблица 30 - Химический состав шлака в период переработки офлюсованного агломерата

	Содержание компонентов, в %%					
	SiO ₂	CaO	MgO	Ni	CoO	Cr ₂ O ₃
	45,3	1,1	9,6	1,4	0,075	1,2
	44,9	1,2	9,7	1,5	0,076	1,3
	45,2	1,3	9,5	1,3	0,074	1,0
	45,1	1,0	9,8	1,6	0,077	1,5
	46,0	0,9	9,2	1,4	0,078	1,4
	44,8	1,4	9,9	1,5	0,073	1,1
	45,0	1,3	9,7	1,3	0,079	1,2
	45,3	1,2	9,5	1,6	0,08	1,3
	44,9	1,3	9,8	1,4	0,082	1,0
	45,2	1,0	9,2	1,5	0,070	1,5
	45,1	0,9	9,9	1,3	0,069	1,4
	46,0	1,4	10,1	1,6	0,070	1,1
Усредненный	44,8	1,3	8,9	1,2	0,071	0,9

Таблица 31 - Химический состав феррофосфора в период переработки офлюсованного агломерата

	Содержание компонентов, в %%					
	Fe	P	Ni	Cr	Co	Si
	88,34	3,5	0,083	0,066	0,0057	8,00
	84,85	4,0	0,083	0,066	0,0057	11,00
	87,35	3,6	0,083	0,066	0,0057	8,9
	84,47	4,1	0,166	0,045	0,014	11,2
	88,27	3,7	0,166	0,09	0,014	7,8
	88,1	3,8	0,11	0,09	0,006	7,9
	84,4	3,9	0,055	0,13	0,014	11,2
	87,2	4,0	0,079	0,087	0,0087	11,3
	85,3	4,3	0,115	0,097	0,0121	8,5
	86,1	4,5	0,105	0,088	0,0105	9,00
Усредненный	85,5	3,3	0,11	0,095	0,0105	10,2

при 1550-1700⁰ С, очисткой и конденсацией фосфора, а также осуществлением предварительной плавки смеси в циклонной камере во взвешенном состоянии при 1300-1400⁰ С в присутствии кислорода [121, с. 41; 122].

Температуре газа на выходе из печи составляла 300-350⁰С, содержание P₂O₅ в шлаке от 0,3 до 1,8, при модуле кислотности шлака 0,86-0,92. Анализ отходящих газов показал содержание водорода от 0,4 до 1,9 и кислорода от 1,4 до 1,8

3.6 Обсуждение результатов экспериментальных исследований

Удельную производительность агломерационной установки по годному агломерату (т/м² час) рассчитывали по формуле:

$$Q = \frac{P_{\bar{A}} 60}{\tau 1000 \cdot S} \quad (3.1)$$

где: $P_{\bar{A}}$ - масса годного агломерата, кг;

τ - время спекания, мин;

S - площадь поперечного сечения слоя, м².

Вертикальную скорость спекания определяли по формуле:

$$V = \frac{h}{\tau} \quad (3.2)$$

где: V - вертикальная скорость спекания, мм/мин;

h - высота спекаемой шихты, мм;

τ - время спекания, мин.

В процессе исследования установлены оптимальные параметры работы агломерационной машины, приведенные ниже [140, 141]:

- | | |
|----------------------------------|---|
| - высота слоя (постели) | - 20 мм; |
| - высота слоя загружаемой шихты | - 200 мм; |
| - расход газа теплоносителя | - 13,5-14,1 нм ³ /т·агломерат; |
| - расход воздуха | - 150-155 нм ³ /т·агломерат; |
| - скорость движения паллет | - 4,3 м/мин; |
| - вертикальная скорость спекания | - 11,5-12,5 мм/мин. |

В ходе исследований по расчетным значениям было снижено содержание коксовой мелочи в аглошихте на 15-20% от регламентного значения.

Получаемый в ходе агломерации офлюсованный агломерат имел прочностные характеристики приведенные в таблице 29 [129].

- | | |
|-------------|---|
| - сжатие | - 120-220 кг/шт; |
| - удар | - 80-85% (по выходу класса + 5мм); |
| - истирание | - 5-8% (по выходу класса менее 0,5 мм). |

Механическую прочность агломерата на сжатие определяли на механическом прессе, а на удар и истирание в стандартном барабане по ГОСТ 15137-77. Выход годного агломерата определяли по количеству фракции крупнее 6мм при рассеве на стандартных ситах. Общее количество выхода мелочи за период исследования составляло от 46% до 50,4%, в среднем 48,3%, что на 15-20% (отн.) меньше выхода мелочи класса - 6мм по существующей (традиционной) технологии агломерации мелочи фосфоритов (54%). Полученный офлюсованный агломерат при оптимальных показателях состава шихты имел модуль кислотности от 0,81 до 0,99. За счет возгорания углерода твердого топлива и внутренних вскрышных пород угледобычи температура в слое спекаемого материала достигала до 1250⁰С, что

позволило получить жидкофазную эвтектику в количестве 16-20%, что на 10-12% отн. больше количества стеклофазы образующейся при агломерации фосфоритной мелочи по существующей технологии [129, с.72, 86].

Исследованиями установлено, что присутствие в агломерируемой шихте никелькобальтсодержащих некондиционны руд и внутренних вскрышных пород угледобычи образующихся при добыче углей способствует насыщению жидкой фазы [125, с. 42; 126].

По современным представлениям о механизме формирования конечной структуры и минералогического состава фосфоритного агломерата вся спекаемая агломерационная шихта подвергается размягчению и оплавлению. Поэтому прочность структуры полученного агломерата зависит от количества образовавшегося расплава, его состава и свойства. Наличие в структуре агломерата остатков исходных шихтовых материалов, не прошедших стадию размягчения, свидетельствует о том, что в исходном шихтовом материале, подвергаемом агломерации, малое количество мелких и пылевидных материалов, либо о недостаточном количестве топлива или его неравномерном распределении в шихте. Размягчение фосфоритного шихтового материала, содержащего никелькобальтовую некондиционную руду и внутренние вскрышные породы угледобывающей промышленности, происходит в верхней части зоны зажигания агломерационной шихты и ее интенсивного нагревания за счет горения твердого топлива находящегося в аглошихте, где наблюдается плавление составляющих компонентов шихты с образованием жидкой фазы.

Следует отметить, что размягчение многокомпонентной системы аглошихты является промежуточным этапом между процессами твердофазного взаимодействия компонентов составляющих шихтовой материал в твердом состоянии, его расплавлении и спекании при полном исчезновении кристаллических фаз.

Характер размягчения материалов, составляющих аглошихту, а также его температурные границы связаны с образованием жидкофазной эвтектики, которые зависят не только от химического и минералогического составов, но и от гранулометрического состава и площади контакта поверхности различных минералов [129, с. 72, 82, 86]. Процессы деформации и плавления руды очень тонкого измельчения и ее мелочи различного фракционного состава имеет очень четкие отличия. Чем больше пылевидной и порошкообразной фракции в агломерируемой шихте, тем больше при одинаковых температурно-временных характеристиках появляется жидкой фазы, чем при меньшем ее содержании в составе шихты подвергаемой агломерации. При этом температурный интервал размягчения будет соответствовать нагреву шихт между линиями солидуса и ликвидуса, определяемых по диаграмме. Процесс размягчения на диаграмме истолковывается как результат плавления части твердого вещества, а переход через линию ликвидуса означает полное плавление исследуемо образца.

При более грубом измельчении совсем иначе будет происходить расплавление системы этого же состава, так как площадь взаимных контактов зерен разнородных минералов, образующих легко плавкие соединения резко уменьшается. Поэтому плавление сырьевых материалов начнет протекать лишь на поверхности этих разнородных зерен, а основная же их масса вступает в химическое взаимодействие только лишь по мере повышения температуры при полном расплавлении сырьевой смеси.

Необходимо отметить, что появлению жидкой фазы при плавлении агломерационной шихты, кроме неоднородности исходного минерального состава спекаемых материалов, влияет также неоднородность теплового поля в зоне горения топлива и интенсивного нагрева. Поэтому процесс деформации и размягчения агломерируемой шихты рассматривается как результат полного расплавления материала в одних микрообъемах, частичного плавления и сохранения твердого состояния в других микрообъемах, отличающихся от первых минералогическим составом крупностью частиц агломерируемой шихты и находящейся в иных температурных условиях.

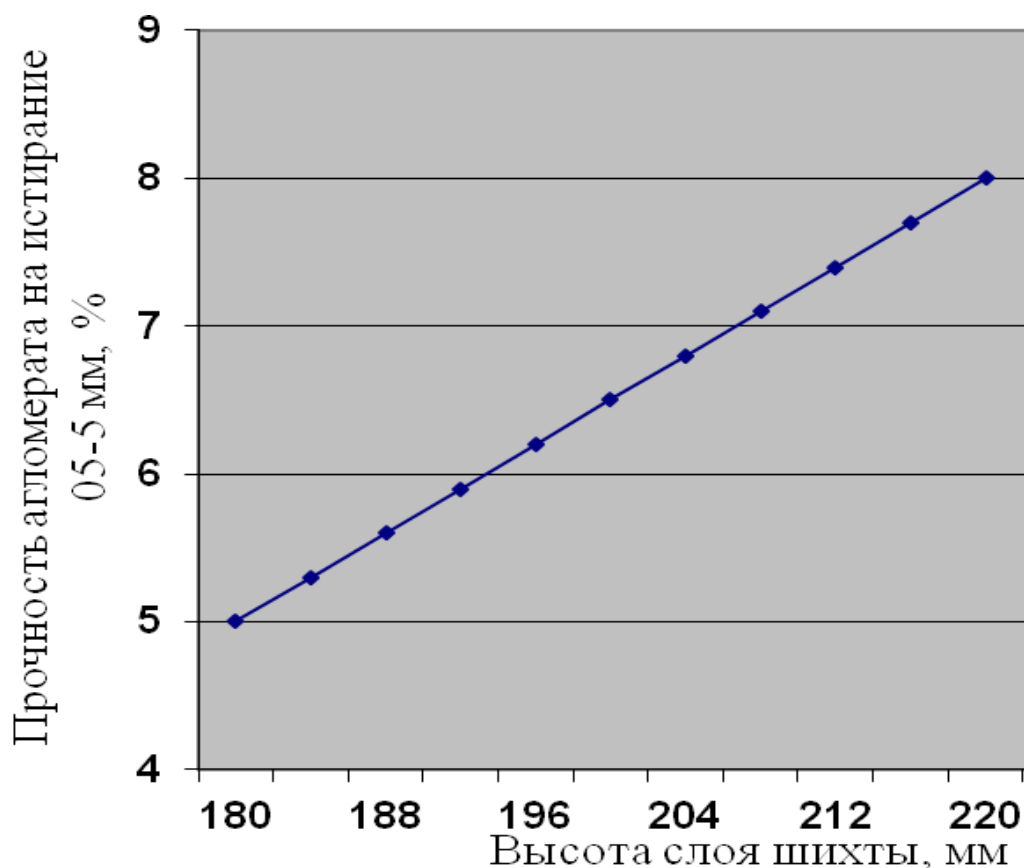


Рисунок 13 - Зависимость прочности агломерата на истирание от высоты слоя шихты (по выходу класса менее 0,5мм)

Данные по химическому анализу полученных продуктов процесса агломерации – офлюсованного агломерата, электротермической плавки

агломератов – феррофосфора, шлака и возгоны приведены в рисунках 15-17 полученные на растровом микроскопе JSM – 6390 LVS.

По результатам исследований предполагается, что замена части кварцита, используемого в качестве флюса, на никель-кобальт-хром содержащую руду и внутренние вскрышные породы, в составе которых около 45% кремния, а также перевод никеля, кобальта и хрома из руды в феррофосфорный сплав с последующей реализацией его для металлургической промышленности по более высокой цене позволит значительно улучшить технико-экономические показатели фосфорного производства.

Анализ возгонов по химическому составу приведенных на рисунках 18-19, требует качественного подхода по решению экологических вопросов и метода очистки вредных соединений. Согласно проведенной классификации [135] пылегазовыделения фосфорных предприятий относятся к группе, содержащей промышленные яды, а параметры выбросов, как показывают исследования, у многих авторов могут колебаться в широких пределах.

К основным выбросам ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФЗ) относятся фосфорный ангидрид, газообразные соединения фтора, сернистый ангидрид, пыль неорганическая.

Отходящие агломерационные газы, образующиеся при спекании фосфоритной мелочи на агломашинах АКМ -7 - 312 на ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФЗ) представляют собой сложные аэрозольные системы, содержащие пыль агломерата, фосфорита, туман, фосфин, фосфорный ангидрид, фтористый водород, окись углерода, серный и сернистый ангидрид, четырехфтористый кремний.

Очистка аглогазов на производстве производится в газоочистной установке, состоящей из группы циклонов ЦН - 15, сухой очистки и полых скрубберов мокрой очистки.

Эксплуатационная надежность циклонов крайне низкая, эффективность пылеочистки 50,1-66,3% (по проекту-78%). Высокое содержание пыли в аглогазах приводит к интенсивному образованию отложений в системе циркуляции адсорбционного содового раствора, брызгоунос после каплеуловителей значительно превышает проектные значения, что способствует образованию гарнисажных отложений горизонтальном газоотходе, нагрузка на газоотводящий ствол, опоры газоходов значительно превышает расчетную. Отсутствие технологии очистки от четырехфтористого кремния способствовало коррозионно-эрозионному износу металла.

Поэтому, в процессе исследований по обработке оптимальных параметров определено содержание основных загрязняющих веществ.

Проведенные исследования показали, что отходящие газы, полученные в ходе экспериментов, в пересчете приближенных к промышленным условиям, содержат в своем составе следующие компоненты, мг/м³: пыль -2300; диоксид серы - 1500; триоксид серы - 20; пятиокись фосфора - 30; фтористый водород - 50; кремнефторид - 15. Соответственно после очистки степень их составляет, :

Таблица 32 - Зависимость прочности офлюсованного агломерата от параметров работы агломашины

№	Высота слоя, мм		Расход		Скорость		Прочность агломерата		
	Постели	шихты	газа теплоносителя, м ³ /t _{агл}	воздуха, м ³ /t _{агл}	движения паллет, м/мин.	спекания верхнего слоя, мм/мин.	удар % + 5 мм	истирание % 0,5-5 мм	сжатие, кг/шт
0	18,00	180,00	13,50	150,00	4,30	11,50	80,00	5,00	12,67
1	18,40	184,00	13,56	150,50	4,30	11,60	80,50	5,30	13,14
2	18,80	188,00	13,62	151,00	4,30	11,70	81,00	5,60	13,6
3	19,20	192,00	13,68	151,50	4,30	11,80	81,50	5,90	14,3
4	19,60	196,00	13,74	152,00	4,30	11,90	82,00	6,20	14,6
5	20,00	200,00	13,80	152,50	4,30	12,00	82,50	6,50	15,14
6	20,40	204,00	13,86	153,00	4,30	12,10	83,00	6,80	15,4
7	20,80	208,00	13,92	153,50	4,30	12,20	83,50	7,10	16,0
8	21,20	212,00	13,98	154,00	4,30	12,30	84,00	7,40	16,3
9	21,60	216,00	14,04	154,50	4,30	12,40	84,50	7,70	16,24
10	22,00	220,00	14,10	155,00	4,30	12,50	85,00	8,00	16,7
Среднее	20,00	200,00	13,80	152,50	4,30	12,0	82,50	6,50	14,7

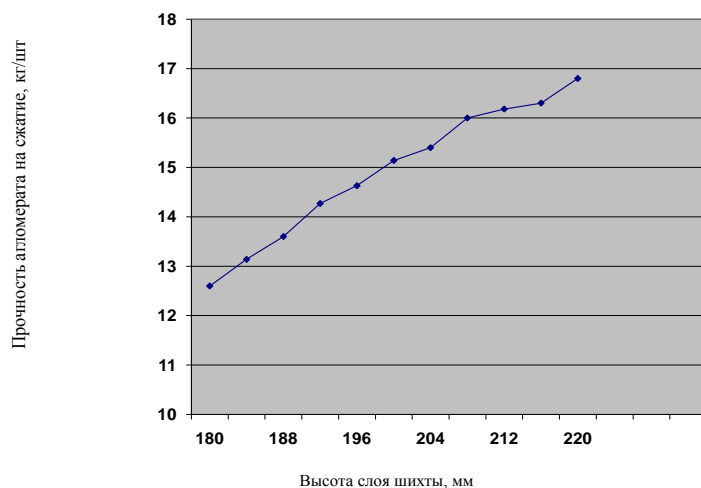


Рисунок 14 - Зависимость прочности агломерата на сжатие от высоты слоя ШИХТЫ

Элемент Весовой %

Si	12.51
P	7.8
Ca	25.8
Mg	1.38
Al	1.33
Fe	0.98
Ni	0.11
Cr	0.08

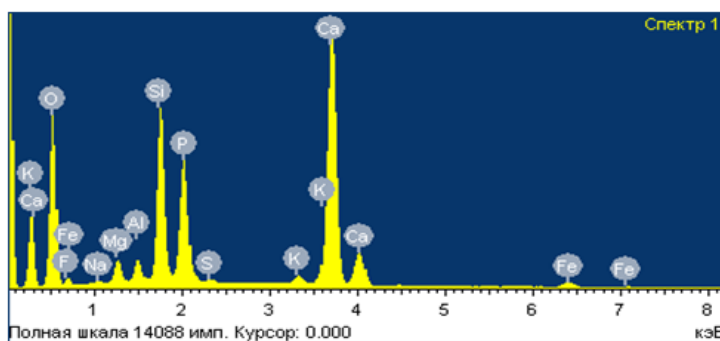


Рисунок 15 - Офлюсованный фосфоритный агломерат

Элемент	Весовой %
Fe	60.04
Si	4.72
P	1.72
Ni	1.12
Cr	0.09
Co	0.09

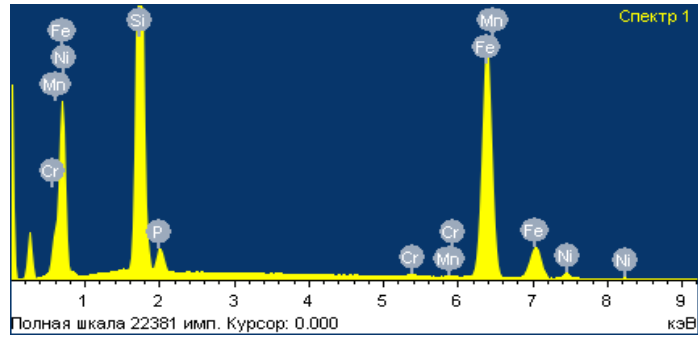
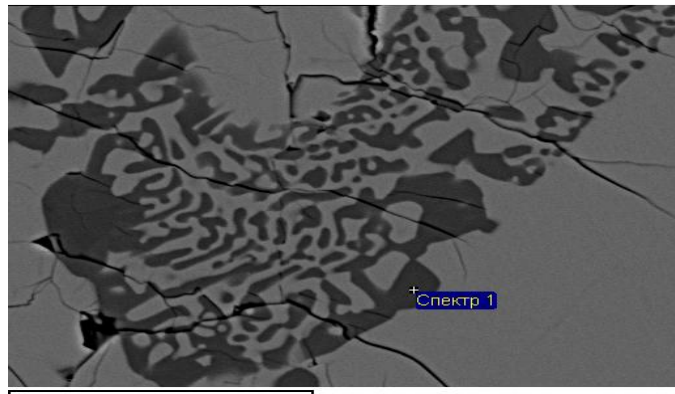


Рисунок 16 – Корольки феррофосфора

Элемент	Весовой %
C	100.00

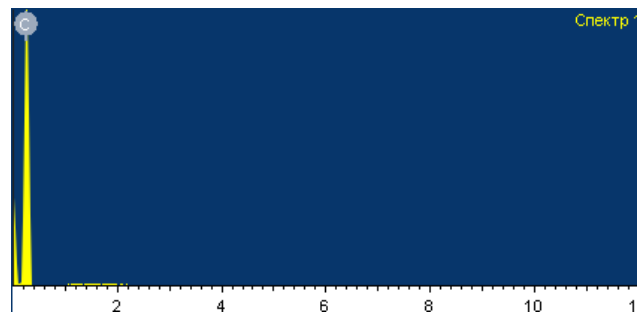
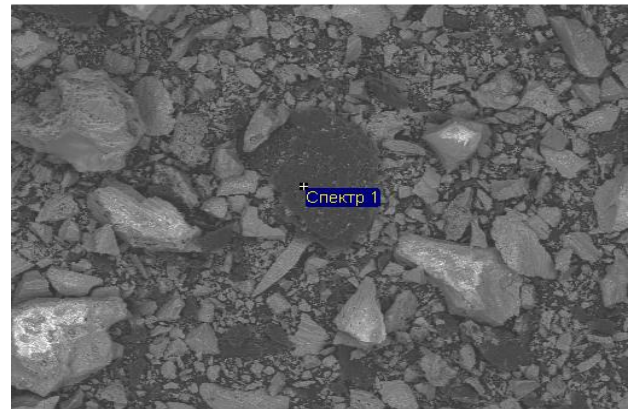


Рисунок 17 – Микрофотография возгона. возгон № 1 фаза 1

Элемент	Весовой %
Mg	0.38
Al	0.30
Si	3.00
Ca	2.48
Fe	69.11

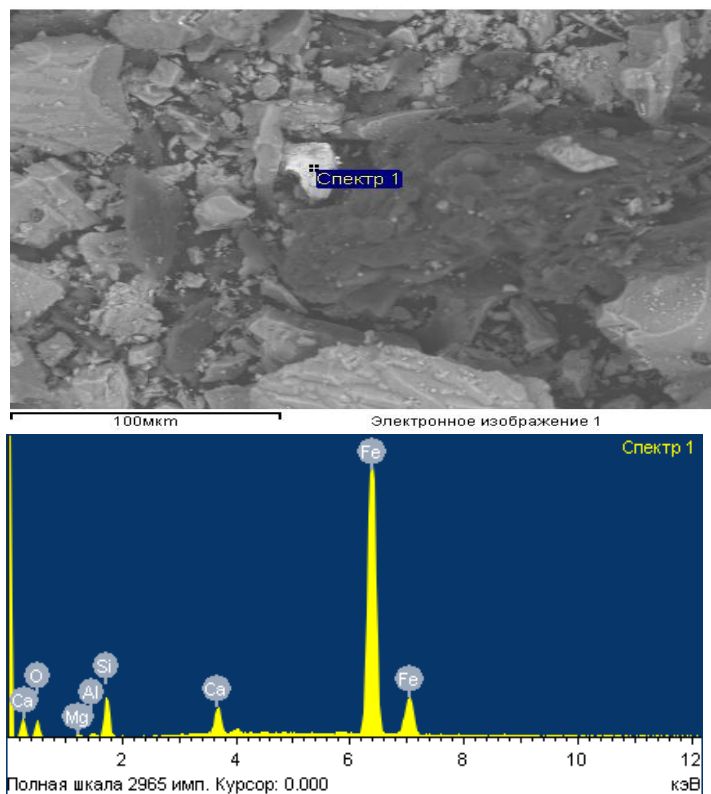


Рисунок 18 – Микрофотография возгона. Фаза 3

Элемент	Весовой %
Na	0.46
Mg	0.51
Al	1.14
Si	8.40
P	0.96
K	0.31
Ca	4.29
Fe	54.28

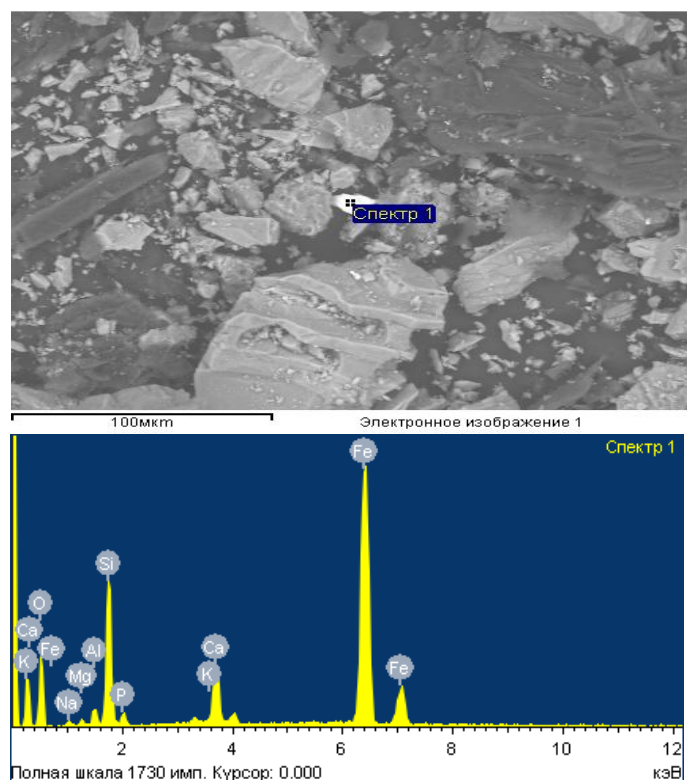


Рисунок 19 – Микрофотография возгона. Фаза 4

пыли - 70; диоксида серы - 85; триоксид серы - 50; пятиокси фосфора - 50; фтористого водорода - 90; кремнефторида - 50, или же в г/сек: P_2O_5 от 5,0 до 5,2; фосфина от 0,21 до 0,55; SO_2 от 28,1 до 30,0; HF от 1,35 до 1,42; и пыли от 16,8 до 17,7 SiF_4 - 0,34- 0,36; содержание этих вредных веществ после электроплавки в печном газе, выбрасываемых в атмосферу, составляет: P_2O_5 от 1,7 до 2,0; фосфина от 0,007 до 0,009; SO_2 от 0,09 до 0,11; HF от 0,05 до 0,06.

4 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОФЛЮСОВАННОГО АГЛОМЕРАТА

Раздел технико-экономической оценки производства основана на технико-экономическом обосновании проекта строительства опытно-промышленного производства по договору №1489 с МОН РК на тему «Разработка технологии производства высококачественных агломератов из отходов фосфорной и металлургической промышленности с получением легированного феррофосфора, содержащего Co, Ni и Mn», которая имеется в приложении диссертационной работы [133].

Экономическая эффективность от внедрения предлагаемой технологии связана во-первых, со снижением расхода коксовой мелочи за счет вовлечения в технологию ВВП Ленгерских угольных месторождений.

Во-вторых, использование металлургических руд (никель-кобальт и марганец содержащих) приводит к снижению удельных норм расхода фосфоритового сырья и повышению экономической эффективности. Кроме того, при этом увеличивается прочность получаемого агломерата, что приводит к снижению мелочи отсева после дробления агломерата на 15-20%. Ожидается также, что при внедрении данной технологии возможно получение дополнительной прибыли за счет повышения цены на высоколегированный феррофосфор. Однако последние два фактора не учитывались при выполнении настоящего ТЭО, экономическая эффективность оценивалась применительно к процессу получения агломерата, используемого на собственные нужды предприятия.

4.1 Мощность предприятия

В составе ТЭО рассматривается возможность получения никель-кобальт-марганецсодержащего агломерата на одной из технологических ниток цеха агломерации НДФЗ, проектной мощностью 1 000 000 тонн в год (126 т/ч).

В составе цеха агломерации действует три технологических линии по производству агломерата.

Проектная мощность трех технологических линий 3 000 тыс.т в год годового агломерата, фактически достигнутая – 1904 тыс. т в год годового агломерата.

Организация, выполнившая технорабочий проект, разработавшая технологический процесс, и генеральный проектировщик – ЛенНИИГипрохим, г. Ленинград.

4.2 Экономическая эффективность инвестиции

В работе предусмотрено вовлечение в производство агломерата некондиционных никель-кобальт содержащих руд, а также отходов добычи углей. Это позволяет увеличить прочность агломерата и одновременно получить высоколегированный феррофосфор при термическом производстве желтого фосфора.

В качестве легирующих добавок предполагается использовать никель-кобальт-хром содержащие руды Кемпирсайского месторождения. Дополнительное вовлечение в переработку при получении агломерата ВВП (внутренние вскрышные породы) Ленгерского месторождения углей позволяет снизить расход дорогостоящего кокса, используемого для спекания агломерата.

Экономическая эффективность от внедрения предлагаемой технологии связана во-первых, со снижением расхода коксовой мелочи за счет вовлечения в технологию ВВП Ленгерских угольных месторождений.

Во-вторых, использование металлургических руд (никель-кобальт и марганец содержащих) приводит к снижению удельных норм расхода фосфоритового сырья и повышению экономической эффективности. Кроме того, при этом увеличивается прочность получаемого агломерата, что приводит к снижению мелочи отсева после дробления агломерата на 15-20%. Ожидается также, что при внедрении данной технологии возможно получение дополнительной прибыли за счет повышения цены на высоколегированный феррофосфор. Однако последние два фактора не учитывались при выполнении настоящего ТЭО, экономическая эффективность оценивалась применительно к процессу получения агломерата, используемого на собственные нужды предприятия.

Характеристика готовой продукции

Готовой продукцией является агломерат фракции (6-120) мм, содержание фракции (0-6) мм не более 12 %.

Качество агломерата определяется:

а) прочностью, которая характеризуется содержанием фракции (0-0,5) мм в барабанной пробе не более 9 %, фракции крупнее 5мм не менее 68 %;

б) содержание остаточного углерода не более 0,5 %;

в) содержание CO_2 не более 0,4% (при степени декарбонизации 95%).

Фосфоросодержащими компонентами агломерата являются фосфаты кальция, в основном $Ca_3(PO_4)_2$.

Содержание P_2O_5 в агломерате - не менее 22,6 % и зависит от состава поступающего сырья.

Модуль кислотности $M_k = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{CaO + MgO}$ не должен превышать 0,75.

По внешнему виду агломерат представляет собой куски спека неправильной формы, пористой структуры, серо-бурого цвета.

Агломерат не горюч, не растворим воде.

Насыпной вес (0,8-1,0) тн/м³ в зависимости от гранулометрического состава.

Кажущаяся теплоемкость в интервале температур 270 - 1700 К - (700-750) Дж/кг К.

Коэффициент теплопроводности в интервале температур 270 - 1700К - (0,25-0,95) Вт/м К.щц

Область применения: агломерат фосфоритный используется для производства желтого фосфора.

Все расчеты экономической эффективности выполнены в тенге.

Общая сумма дополнительных капвложений определена по аналогу – проекту склада сырья с системой аспирации под прием окатышей на Джамбулском ПО «Химпром».

Стоимость капвложений на внедрение производства высокопрочного агломерата на НДС составляет 567 040,13 тыс тенге (с учетом НДС)

в том числе:

- строительно-монтажные работы – 329 056,74 тыс тенге:

- оборудование – 103 851,8 тыс тенге;

- прочие затраты – 134 131,59 тыс. тенге

Численность персонала увеличится на 12 человек.

Дополнительный годовой фонд заработной платы с учетом социального налога составит 11 077,92 тыс тенге

Амортизационные отчисления на полное восстановление дополнительных производственных фондов рассчитаны исходя из общей стоимости основных производственных фондов, и норм амортизационных отчислений, принятых в зависимости от срока полезного использования объектов. Норма амортизационных отчислений принята в размере 5%, как по зданиям и сооружениям, так и по оборудованию.

Расчет стоимости сырьевых и энергетических ресурсов выполнен исходя из норм расхода, приведенных в материальном балансе. Сводная смета затрат представлена во второй книге - Эффективность инвестиций.

Ниже представлена калькуляция себестоимости, рассчитанная для предлагаемого способа. Себестоимость агломерата составила 7273,60 тенге за тонну, что на 957,54 тенге больше по сравнению с существующим способом (таблица 33).

Таблица 33 - калькуляция себестоимости

Наименование сырьевых и энергетических ресурсов	Един измерения	Цена за единицу	Предлагаемый способ	
			кол-во	сумма
1	2	3	4	5
Сырье и материалы				5641,71
Фосфорит	т	2718,21	0,99	2691,03
Коксовая мелочь	т	32618,75	0,0455	1484,15
Никель-кобальтовая руда	т	6607,14	0,075	495,54
Марганцевая руда Жомарт	т	10571,43	0,075	792,86
ВВП Ленгерских углей	т	1982,14	0,075	148,66
Прочие материалы по внутреннему обороту	т	1180,50	0,02	23,61
Сетка		2935,00	0,002	5,87
Затраты по подготовке сырья		242,05	1,21	292,88

Продолжение таблицы 33

1	2	3	4	5
Энергетические ресурсы на технологию				805,64
Электроэнергия	квт.ч	6,12	101	617,87
Затраты 21 цеха	квт.ч	0,06	101	5,61
Природный газ	тыс. м ³	15250,00	0,001	15,25
Вода оборотная	тыс. м ³	3996,67	0,006	23,98
Теплоэнергия	Гкал	3506,00	0,005	17,53
Сжатый воздух	тыс. м ³	2264,55	0,022	49,82
Сжатый воздух КИП	тыс. м ³	2460,00	0,002	4,92
Печной газ	тыс. м ³	2436,55	0,029	70,66
Фонд оплаты труда (основное производство)				128,77
Социальный налог (основное производство)				11,61
Амортизация				61,54
Общепроизводственные расходы				324,57
Текущий ремонт основных фондов				67,74
Прочие общепроизводственные расходы				256,82
прочие расходы по содержанию цеха				170,10
прочие общезаводские (+охрана труда)				86,72
Управленческие расходы				6,88
налог на имущество				5,75
прочие				1,13
Всего затрат				7273,60

Экономический эффект определялся исходя из того, что агломерат не предназначается для реализации на сторону и используется на предприятии в производстве желтого фосфора [134].

Экономический эффект получается в основном за счет снижения затрат по сырью: замена части дорогостоящей коксовой мелочи на более дешевые ВВП Ленгерских углей.

Срок окупаемости составляет 0,6 лет

Цены на сырьевые и энергетические ресурсы, используемые в производстве агломерата приняты по калькуляции 1 т агломерата за август 2012 г. Цены на дополнительные материалы, необходимые для производства высокопрочного агломерата приняты по данным заказчика.

Расчет экономической эффективности внедрения производства высокопрочного агломерата выполнен с помощью методов дисконтирования по программе расчета интегральных показателей Project Expert.

Годовой эффект рассчитывался исходя из годового выпуска агломерата – 1 млн. т, указанном в Техническом задании.

Срок расчета интегральных показателей принят 132 месяца от начала строительства, в том числе период эксплуатации производства – 120 месяцев.

Таблица 34 - Дополнительные капитальные вложения и расчет основных фондов

Наименование работ и затрат	Сметная стоимость, тыс. тенге			
	Строительно монтажных работ	Оборудова ния	прочих затрат	Всего
Всего по сводному сметному расчету без НДС (главы 1-9)	329056,74	103851,80	4557,57	437466,11
в том числе:				
Налоги, сборы, обязательные платежи			8749,32	8749,32
Сметная стоимость в текущем уровне цен	329056,74	103851,80	13306,89	446215,43
в том числе возвратные суммы	1366,97			1366,97
Услуги инженера, ПиР, проектные работы на РЭС, экспертиза, авторский надзор			60070,39	60070,39
Всего по сводному сметному расчету без НДС	329056,74	103851,80	73377,28	506285,82
Налог на добавленную стоимость			60754,30	60754,3
Всего по сводному сметному расчету	329056,74	103851,80	134131,58	567040,12
Формирование стоимости основных производственных фондов				
Распределение прочих затрат между СМР и оборудованием				
Сумма распределяемых затрат			73377,28	73377,28
Коэффициент распределения				0,16949834
Капвложения с распределяемыми затратами	384831,312	121454,51		506285,82
Возвратные суммы вычитаются	1366,97			1366,97
Стоимость основных производственных фондов по смете	383464,34	121454,51		504918,85

Уровень инфляции к себестоимости агломерата, принятой в качестве цены, Коэффициент дисконтирования принят на уровне ставки рефинансирования установленной Национальным банком Республики Казахстан в размере 6,5% в год.

и к эксплуатационным затратам принят в размере 7% в год начиная со второго календарного года.

К стоимости недвижимости инфляция не применялась.

Период строительства – 2013 год. Распределение суммы инвестиций произведено равномерно по месяцам в течение года.

Источником финансирования инвестиций по строительству являются собственные средства предприятия.

В результате выполненных расчетов сложились интегральные показатели эффективности инвестиций, представленные в таблице

Таблица 32 - Интегральные показатели эффективности инвестиций

Наименование показателей	Единица измерения	Показатели
Ставка дисконтирования	%	6,5
Период окупаемости - РВ, мес.	мес.	27
Дисконтированный период окупаемости - DPB	мес.	28
Средняя норма рентабельности - ARR	%	82,25
Чистый приведенный доход - NPV	млн. тенге	6531,1
Индекс прибыльности - PI		6,62
Внутренняя норма рентабельности - IRR	%	124,1
Модифицированная внутренняя норма рентабельности - MIRR	%	26,41

Таблица 33 - Основные технико-экономические показатели

Наименование показателей	Единица измерения	Показатели
1	2	3
Годовой объем производства на полную мощность	млн. т	1,0
Дополнительная численность работающих	чел	12
Количество (прирост) рабочих мест	чел	12
Сводная стоимость строительства базовых ценах 2001 года	тыс. тенге	195861,49
- Строительно-монтажные работы	тыс. тенге	147324,65
- Оборудование	тыс. тенге	46496,33
- Прочие	тыс. тенге	2040,51
Сводная стоимость строительства в текущих ценах	тыс. тенге	567040,13
- Строительно-монтажные работы	тыс. тенге	329056,74
- Оборудование	тыс. тенге	103851,8

Продолжение таблицы 33

1	2	3
- Прочие	тыс. тенге	134131,59
Дополнительные удельные капитальные вложения	тенге	567,04
Годовой выпуск агломерата по базовой себестоимости	млн. тенге	8231,14
Годовой выпуск высокопрочного агломерата по себестоимости	млн. тенге	7273,60
Экономический эффект	млн. тенге	957,54
Период окупаемости (PB)	лет	2,25
Дисконтированный период окупаемости (DPB)	лет	2,3
Средняя норма рентабельности (ARR)	%	82,25
Чистый приведенный доход (NPV)	млн. тенге	6531,1
Индекс прибыльности (PI)		6,62
Внутренняя норма рентабельности (IRR)	%	124,1
Модифицированная внутренняя норма рентабельности (MIRR)	%	26,41

4.3 Общие выводы по технико-экономической оценке производства

1. Выполнена технико-экономическая оценка получения высококачественных агломератов из отходов фосфорной и металлургической промышленности с получением легированного феррофосфора, содержащего Co, Ni для условий производства агломерата на Ново-Джамбулском фосфорном заводе, в результате которой определены основные технико-экономические показатели.

2. Расчет себестоимости показал, что эффективность связана со снижением норм расхода коксовой мелочи и использованием внутренних вскрышных пород Ленгерских угольных месторождений. За счет использования в технологическом процессе металлических руд снижается удельный расход фосфоритовой мелочи, что также дает дополнительный экономический эффект.

3. Себестоимость агломерата составила 7273,60 тенге за тонну, что на 957,54 тенге больше по сравнению с существующим способом.

4. Рассчитана себестоимость агломерата, составившая 7 273,60 тенге за тонну, что на 957,54 тенге больше по сравнению с существующим способом.

5. Объем капвложений на внедрение производства высокопрочного агломерата на НДФЗ составляет 567 040,13 тыс тенге (с учетом НДС); в том числе строительно-монтажные работы - 329 056,74 тенге; оборудование – 103 851,80 тенге, прочие – 4557,57 тенге.

6. Определены Интегральные показатели эффективности инвестиций, индекс прибыльности составил 6,62, что позволяет признать производство высококачественного агломерата экономически целесообразным и высокоэффективным.

7. Дисконтированный срок окупаемости инвестиций составляет 2,3 года.

8. Ожидается дополнительное получение прибыли за счет получения высоколегированного феррофосфора при получении желтого фосфора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведено исследование термодинамической вероятности протекания наиболее возможных реакций в процессе агломерации фосфатно-кремнистой мелочи с флюсующими добавками в качестве некондиционных никель-кобальтсодержащих руд и внутренних вскрышных пород угледобычи бурых углей. Установлено, что для протекания реакции компонентов содержащих Ni и Co необходимо поднять температуру за счет сгорания углерода в ВВП и мелочи кокса.

2. Изучены физико-химические свойства полученного офлюсованного агломерата, а также феррофосфора - полупродукта при электроплавке полученных офлюсованных агломератов. На растровом электронном микроскопе с поэлементным анализом выявлено наличие в агломерате следующих элементов Mg, Al, Si, P, K, S, Ca, Fe, Ni, Cr и Co. Исследование показало возможность получения офлюсованного агломерата с улучшенными прочностными показателями и технологическими свойствами, а также получения легированного феррофосфора никелем, кобальтом и хромом.

3. Произведен расчет и обоснование оптимального состава агломерации. Определены оптимальные значения состава аглошихты (в %): фосфориты - 55-67; никелькобальтсодержащие руды – 3-17 и внутренние вскрышные породы – 3-17, твердое топливо (мелочь металлургического кокса) – 3-5 и возврат мелочи агломерата – 14-16.

4. В опытно-промышленных условиях проведена апробация получения фосфоритного агломерата с использованием в качестве флюсовой добавки – никель-кобальтсодержащих руд и топлива – смеси вскрышных пород с коксовой мелочью на ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФЗ).

5. В лабораторных и опытно-промышленных условиях установлены следующие прочностные показатели на: - сжатие - 120-220 кг/шт; - удар - 80-85% (по выходу класса + 5мм); - истирание- 5-8% (по выходу класса менее 0,5 мм). и модуль кислотности от 0,81 до 0,93.

6. Разработано технологическое задание на опытно-промышленное производство высококачественных агломератов и легированного феррофосфора, содержащего Co, Ni.

7. Проведена технико-экономическая оценка предлагаемого способа для условий производства агломерата на Ново-Джамбулском фосфорном заводе, в результате которой определены основные технико-экономические показатели. Выявлено, что себестоимость агломерата составила 7273,60 тенге за тонну, что на 957,54 тенге меньше по сравнению с существующим способом получения агломерата на ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФЗ).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Послание Президента Республики Казахстан Н.А.Назарбаева. – 2012, январь.
- 2 Казахстан на пороге нового рывка вперед в своем развитии. //Казахстанская правда «Послание Президента Н.А. Назарбаева народу Казахстана». –2006, март –02.- № 45-46. – С. 1-3.
- 3 Кабдрахманова С. Развитие научно-исследовательских работ по переработке фосфоритов Каратау //Поиск. – 2003. - № 4. – С. 31-37.
- 4 Алтеев Т. Исследование Изменения физико-химических свойств фосфоритов при нагревании в условиях подвижного слоя //Сб. науч. трудов «Проблемы естественно-технических наук на современном этапе». – Бишкек, 2002. – С. 269-275.
- 5 Бахов Ж. Принципы управления техногенным воздействием промышленных объектов на природную среду //Поиск. – 2003. - № 3. – С. 98-101.
- 6 Тлеуов А.С., Шевко В.М., Тлеуова А.Х. Промышленные испытания использования нефтяного шлама АО «ШНОС» при производстве фосфоритных агломератов //Наука и образование Южного Казахстана. - 2002. - № 28. – С. 122-124.
- 7 Арлиевский М.П., Подгорных А.Ю., Шляпинтох Л.П. Некоторые вопросы оптимизации переработки низкосортного фосфатного сырья (на примере Кызылкумского бассейна Республики Узбекистан) //Труды межд. науч. практ. конф. «Проблемы химической технологии неорганических, органических, силикатных и строительных материалов и подготовки инженерных кадров». – Шымкент, 2002. - С. 268-271.
- 8 Бугенов Е.С., Джусипбеков У.Ж. Физико-химические основы производства фосфора из низкосортных фосфоритов. - Алматы, 2005. – 384 с.
- 9 Тлеуов А.С., Тлеуова А.Х. Влияние температуры и давления на изменение некоторых термодинамических характеристик декарбонизации фосфоритов с использованием нефтешлама //Наука и образование Южного Казахстана. - 2001. - № 23. – С. 87-89.
- 10 Дмитревский Б.А. О возможности расширения ассортимента продукции на туковых предприятиях Казахстана //Материалы торжест. собрания и пленар. заседания межд. науч. практ. конф. «Проблемы науки, образования и устойчивого социально-экономического развития общества в начале XXI века», посвященная 60-летию ЮКГУ им. М. Ауезова. - Шымкент, 2003. - С. 88-93.
- 11 Ангелов А.И., Озеров С.А., Соболев Н.В. Непрерывная технология суперфосфата из апатитовых концентратов //Тезисы докладов «XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии». – Казань, 2003. - С. 36.
- 12 Классен П.В., Бродский А.А. Новые технологии фосфорсодержащих удобрений //Тезисы докладов «XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии». – Казань, 2003. - С. 75.

13 Казакбаева Д.Т., Негматов С.С., Юсупов М.У. Низкосортные фосфориты Узбекистана – ценное сырье для одновременного получения портландцемента и фосфора //Тезисы докладов «XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии». – Казань, 2003. - С. 177.

14 Классен П.В., Завертаева Т.И., Адамов Е.А. Использование бедных фосфоритов в производстве фосфорных удобрений //Тезисы докладов «XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии». – Казань, 2003. - С. 191.

15 Хузиахметов Р.Х., Хайдаров Р.А., Наумкина Н.И., Власов В.В., Бреус И.П. Основные направления переработки фосфоритов на фосфорные удобрения //Тезисы докладов «XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии». – Казань, 2003. - С. 445.

16 Жекеев М.К. Разработка технологий получения чистых и особо чистых фосфорсодержащих веществ: дис. ... докт. техн. наук.: 05.17.01. – Шымкент: ЮКГУ им. М. Ауезова, КазНИИХимпроект, 2004. – 298 с.

17 Компьютерное моделирование при оптимизации технологических процессов электротермических производств. //Сборник научных трудов научно-технического совещания «Электротермия – 2000». /под ред. Ю.П. Удалова и др. СПбГТИ (ТУ). – СПб, 2000. – 380 с.

18 Жантасов К.Т., Жантасов М.К. Использование недоокисленной никель-кобальтсодержащей руды для получения офлюсованного фосфоритного агломерата. //Труды МНПК «Ауезовские чтения-10»: «20 летний рубеж: Инновационные направления развития науки и образования» – Шымкент, 2011. т.5. - С.25-28.

19 Ершов В.А. Электротермическая переработка фосфоритов Каратау //Труды ЛенНИИГипрохима. - 1972. - № 4. - С. 198.

20 Позина М.Б., Копылева Б.А., Белова В.И., Ершова В.А. Переработка фосфоритов Каратау. - Л.: Химия, 1975. – 271 с.

21 Шеин А.И., Недогон А.В., Сандт Ф.Ф. Основные проблемы перерабатывающих производств сырьём Каратау //Фосфорная промышленность. – 1977.- № 6. - С. 35-38.

22 Barber F., Markses S. Bricketing of phosphorus //Bull. muners. Rept. Investigations. - 1962. – Vol. 14, №2. – P. 902-912.

23 Тюренков Н.Г. Брикетирование руд. – М.: Металлургия, 1943. - 128 с.

24 Выступление главы государство в Жамбылской области: КАЗИНФОРМ. – 2011, ноябрь – 29.

25 Шумаков Н.С., Талхаев М.П., Ковалев О.С. и др. Термическая обработка и окускование фосфатного сырья. - М.: Химия, 1987.- 92 с.

26 Шумаков Н.С., Кунаев А.М. Агломерация фосфоритов.- Алматы: Наука, 1982. - 264 с.

27 Позина М.Б., Копылева Б.А., Белова В.И., Ершова В.А. Переработка фосфоритов Каратау. - Л.: Химия, 1975. - 271 с.

28 Асипов А.А., Пауль Р.К., Кулямин Л.Н., Сандт Ф.Ф. Химический состав товарной руды и рудной мелочи фосфоритов Каратау //Фосфорная промышленность. – 1976. - №2. - С. 3-8.

29. Равич Б.М. Брикетирование в цветной и черной металлургии. – М.: Металлургия, 1975. - 232 с.
- 30 Бардин И.П. Доменное производство. - М.: Металлургия, 1963. - 428 с.
- 31 Коротич В.И. Основы теории и технологии подготовки сырья к доменной плавке. - М: Металлургия, 1978. - 208 с.
- 32 Большакова А.П., Осипов В.Ф., Зайкина Л.И. Требования, предъявляемые к сырью, используемому в производстве желтого фосфора и существующие методы подготовки сырья перед электровозгонкой //Труды ЛенНИИГипрохима.-1967.- № 1.- С. 8-23.
- 33 Большакова А.П., Ершов В.А. Основные направления научно-исследовательских работ в области совершенствования технологии фосфора//Фосфорная промышленность. – 1970.- № 4. - С. 3-6.
- 34 Ершов В.А. Проблемы комплексной переработки фосфоритов Каратау//Фосфорная промышленность. – 1972.- № 3. - С. 16-19.
- 35 Пат. 2528551 ФРГ. Способ с устройством для сушки, обжига и охлаждения гранул из природных фосфоритов /Дитнер М. и Цебер Д.; опубл. 02.07.84, Бюл. №8.- 4с: ил.
- 36.Жантасов К.Т. Мирошников Н.А., Ершов В.А., Тюмебаев О.Т., Галузо В.Н.Исследование по окоакованию фосфоритно-кремнистой мелочи во вращающей печи //Комплексное использование минерального сырья. – 1987.- №11.- С. 27-30.
- 37 Жантасов К.Т. Разработка внедрение малоотходных и энергосберегающих технологии в производстве желтого фосфора: дис. ... докт. техн. наук: 05.17.01.- Шымкент. - 1998.- 373 с.
- 38 Stout E. Agglomeration of phosphate fines for furnace use Wieson Dam //Alabama.-1950.- № 37. - P. 75 - 82.
- 39 Мирошников Н.А. Утилизация мелких фракции фосфоритов Каратау методов высокотемпературного окомкования во вращающей печи: автореф. ... канд. техн. наук: 05.07.01.- Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1988.- 23 с.
- 40 Жантасов К.Т. Разработка внедрение малоотходных и энергосберегающих технологии в производстве желтого фосфора: дис. ... докт.техн. наук: 05.17.01- Шымкент,- 1998.- 373 с.
- 41 Базилевич СВ., Бабошин В.М., Белоцерковская Я.Л. и др. Теплотехнические расчеты агрегатов для окускования железорудных материалов. - М.: Металлургия, 1979. - 275 с.
- 42 Лотош В.Е., Жунев А.Г., Златин Е.В. Методы упрочнения окатышей на цементных связках гидратационного твердения //Черметинформация. - 1974. - № 6. - С. 20.
- 43 Лотош В.Е., Ефимова В.А. Упрочнение окатышей по цементной связке воздушно-влажной среде при обычной температуре //Сталь. – 1973. - № 3. - С. 204-206.
- 44 Вегман Е.Ф. Окускавание руд и концентратов.- М: Металлургия, 1976. 224 с.

45. Будаев С.С, Липев Б.И., Чигрин СВ. Разработка техники и технологии брикетирования Канск-Ачинских бурых углей и освоения промышленного производства топливных брикетов //Уголь. – 2000. - № 9. - С. 64-67.
- 46 Базилевич СВ., Бабошин В.М., Белоцерковский Я.Я. и др. Технологические расчёты агрегатов для окускования железорудных материалов. - М: Metallurgy, 1979. - 203 с.
- 47 Stout E. Agglomeration of phosphate fines for furnace use Wison Dam //Alabama, 1950. - № 37. - P. 75 - 82.
- 48 Вегман Е.Ф. Теория и технология агломерации. - М.: Metallurgy, 1974. – С. 144-148.
- 49 Blann W. Agglomeration feed speeds flow through in electric phosphorus furnaces //A. Eng. and Mining.-1967.- №7. - P. 83-86.
- 50 Кутковский М.Я. Агломерация фосфоритовой мелочи //Обогащение руд. -1965.- №6. -С. 29-32.
- 51 Белов В.Н., Бескин Д.М., Жохова А.Н. и др. Испытания агломерата на промышленной печи //Фосфорная промышленность. – 1978.- № 3. - С. 42-48.
- 52 А.С. 181062. СССР. Способ получения фосфора. /С.А.Смородинников А.В., Хохлов Д.Г., В.А. Шаморин и др.; опубл. 12.02.66, Бюл. №9.-2 с: ил.
- 53 Шумаков Н.С, Альперович И.Г. Результаты научно-исследовательских и опытных работ по агломерации фосфоритов //Фосфорная промышленность.-1978.-№2. - С. 1-5.
- 54 Альперович И.Г., Белов В.Н., Гужнов В.А. и др. Производство офлюсованного фосфоритного агломерата на аглофабрике Златоустовского рудоуправления //Фосфорная промышленность. – 1974.- № 1.- С. 11-19.
- 55 Паршаков А.И. Исследование технологических свойств фосфоритовых агломератов и их переработка на желтый фосфор: автореф. ... канд. техн. наук.:05.17.01. - Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1978. - 17 с.
- 56 Кунаев А.М., Шумаков Н.С. Агломерация мелких фракций фосфоритов Каратау для использования в производстве фосфора //Комплексное использование минерального сырья. – 1978.- № 4.- С. 3-7.
- 57 Постоянный технологический регламент По производству фосфоритного агломерата для получения желтого.- Тараз, 2007. - №3. – С.78-80.
- 58 Ершов В.А, Белов В.Н. Технология фосфора. - Л.: Химия, 1979. – 336 с.
- 59 Базилевич С.В., Вегман Е.Ф. Агломерация – М.: Metallurgy. 1967. - 368 с.
- 60 Назаров Е.А. Исследование процесса усовершенствования технологии термической обработки кусковых фосфоритов Каратау. - дис. ... канд. техн. наук. - Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1979.-192 с.
- 61 А.С. 808362 СССР. Шихта для получения фосфора. Шумаков Н.С., Павлов В.П., Устелемова Л.И. и др.: опубл. в Б.И.- 1981.- №8.
- 62 Турлыгазиев С. Совершенствование тешожогии агломерации фосфоритов при использовании фосфато-кремнистых сланцев и других

добавок, упрочняющих агломерат: дис. ... канд. техн. наук.- Алматы – Джамбул, 1986.- 178 с.

63 Прокшиц В.Н. Исследование процесса восстановления фосфата кальция в условиях электротермической переработки фосфоритов Каратау. Автореф ... канд.тех.наук. — Ж: ЛТИ им.Ленсовета, 1970.- 18 с.

64 Базилевич С.В., Астахов А.Г., Майзель Г.М. и др.Производства агломерата и окатышей. Справ. изд. - М.: Металлургия, 1984. — 216 с.

65 Сергеева И.В. Повышение прочности фосфоритного агломерата путем оптимизации гранулометрического и композиционного состава шихты: дис. ... канд. техн. наук. - Ленинград, 1986. — 191 с.

66 А.С. СССР 808361. Шихта для получения фосфора /Н.С. Шумаков., В.П.Павлов., Л.И.Устелемова., М.П.Талхаев; опубли. в Б.И., 1981.- №8.

67 Петохин Г.А., Осипенко Ю.С., Паршаков А.И. и др. Зависимость показателей процесса агломерации фосфоритной шихты от содержания в ней возврата. - //В сб.: Фосфорная промышленность. -М.: ЛенНИИГипрохим, 1974.- №1.- С. 1-4.

68 Смородинников А.В. Исследование и разработка способов металлургической подготовки фосфоритсодержащего сырья к электротермической плавке: дис. ... канд. техн. наук. -Свердловск; Уралмеханобр, 1968. - 153 с.

69 Шумаков Н.С., Ершов В.А., Пехотин Г.А. и др. Результаты и направления дальнейших исследований по агломерации фосфоритов. // В кн.: Технология неорганических веществ. Л.: ЛТИ им.Ленсовета, 1975.- С.7-16.

70 ГОСТ 15137-77 Руды железные и марганцевые, агломераты и окатыши. Метод определения прочности во вращающемся барабане. -1977.

71 Мухтаров М.А., Калиев Б.Б., Иргалиев Ш.Ш. Состояние и пути улучшения использования сырьевых ресурсов бассейна Каратау в химической промышленности //Химическая промышленность. -1975.- №5.-С. 31-37.

72 Фосфориты Каратау // В кн.: Труды ГИГХС. – 1969.- вып.1, № 13.-С. 57-65.

73 Сатпаев К.И. Решение задач горнометаллургического производства. // Избранные труды. - Алма-Ата, 1969.- т. 3. - С. 121-137.

74 Гиммельфарб Б.М. Закономерности размещения месторождений фосфоритов СССР и их генетическая классификация //Труды ГИГХС «Вещественный состав фосфоритных руд Каратау». – 1975. - Вып. 3. - С. 26-30.

75 Безруков П.Л., Вольфович СИ. Фосфориты Каратау. - М.: Недра, 1946.– 347 с.

76 Табылдыев К.Т. Структурные особенности фосфоритного месторождения Чулактау //Труды ИГН АН КазССР. – 1961. - Т. 4. - С. 145-159.

77 Тушина А.М., Страхов В.Г., Белая СП., Третьяков В.Б. Перспективы использования фосфатного сырья для производства фосфорных удобрений

//Труды ЛенНИИГипрохима «Фосфорное сырье и его термическая подготовка для электровозгонки желтого фосфора». - 1982. - С 3-8.

78 Машкара И.И. Фосфоритовые месторождения хребта Каратау //Народное хозяйство Казахстана.- 1937.- № 3-4. – С. 7-9.

79 Смирнов А.И. Минеральный состав и основные этапы минералообразования в фосфоритных рудах Каратау //Труды ГИГХС «Вещественный состав фосфоритных руд Каратау». – 1975.- Вып. 3. - С. 30-47.

80 Гиммельфарб Б.М., Тушина А.М., Смирнов А.И., Маймистова Р.И. Геологическое строение и типы руд фосфоритового месторождения Джанатас //Труды ГИГХС «Геология месторождений фосфоритов». - 1962. - Вып. 7. – С. 71-131.

81 Смирнов А.И. Особенности генезиса фосфоритов Каратауского типа //Труды ГИГХС «Геология месторождений фосфоритов». – 1962.- Вып. 7. -С. 132-138.

82 Масленников Б.М., Кавицкая Ф.А. О фосфатном веществе фосфоритов // Докл. АН СССР. – 1956.- Т. 109, вып. 5. - С. 990-995.

83 Кавцкая Ф.А. О структурных особенностях фосфатного вещества фосфоритов //Труды ГИГХС «Геология месторождений фосфоритов». – 1962.- Вып. 7. - С. 280-289.

84 Гиммельфарб Б.М., Тушина А.М., Белобородский Ю.Л., Аменов Е.С., Киперман Ю.А. Каратауский фосфоритоносный бассейн и его роль в развитии минерально-сырьевой базы горно-химической промышленности Советского Союза //Труды ГИГХС «Геология, добыча и переработка горнохимического сырья».- 1963.- Т. 4.- С. 124- 138.

85 Позина М.Б., Копылева Б.А., Белова В.И., Ершова В.А. Переработка фосфоритов Каратау. - Л.: Химия, 1975. - 271 с.

86 Кулибин В.А. Подготовка руд к плавке. - М.: Metallurgy, 1959. - 517 с.

87 Патрушев Д.А., Смородинников А.В. Требования к химическому и гранулометрическому составу компонентов фосфорных шихт //Элементарный фосфор и продукты его переработки. – 1970.- № 19. - С. 3-11.

88 Микулинский А.С. Процессы рудной электротермии. - М.: Metallurgy, 1966. - 280 с.

89 Постников Н.Н. Исследования в области прикладной химии. - АН СССР,1955.-С.67-106.

90 Назаров Е.А., Ершов В.А., Султанова Е.Г. Влияние свободной окиси кальция на свойства обожженных фосфоритов Каратау //Труды ЛенНИИГипрохима «Химическая промышленность». – 1977.- № 27. - С. 49-53.

91 Белов В.Н., Жмырко Л.А. Влияние термической обработки фосфоритных руд на структуру фосфоритного вещества //Элементарный фосфор и продукты по переработке. – 1970.- № 18. - С. 17-20.

92 Плано-отчетная калькуляция себестоимости продукта-агломерата НДФЗ ТОО «Казфосфат». - 2006.

93 Наука открывает дорогу // Казахстанская правда. – 2003.- №221 (24161).

94 Переработка фосфоритов Каратау / под. ред. Позина М.Е., Копылева Б.А., Белова В.Н., Ершова В.А. – Л., Химия, 1975. – 272 с.

95 Белов В.Н., Тушина А.М. Фосфатное сырье бассейна Каратау // Переработка фосфоритов бассейна Каратау. – Л.: Химия. - 1975 – Т.9 - 33 с.

96 Гиммельфарб Б.М., Тушина А.М. и др. Геологическое строение и фосфоритового месторождения Джанатас //Тр. ГИГХС: Геология и типы руд месторождений фосфоритов.- М., 1962.- Вып.7.- С.71-131.

97 Бушинский Г.И. Известия АН СССР. Серия Геология.- 1954.- №1- С.3-12.

98 Асипов А., Пауль Р.К., Кулямин Л.Н., Садт Ф.Ф. Химический состав товарной руды и рудной мелочи фосфоритов Каратау // Фосфорная промышленность.- 1976. – Вып. 2(22). – С. 3-8.

99 Кулибин В.А. Подготовка руд к плавке. - М.: Металлургия, 1959. – 517 с.

100. Ершов В.А. Электротермическая переработка фосфоритов Каратау //Труды ЛенНИИГипрохима. – 1972.- №4. - С. 198.

101 Назаров Е.А., Ершов В.А., Султанова Е.Г. Влияние свободной окиси кальция на свойства обожженных фосфоритов Каратау //Труды ЛенНИИГипрохима «Химическая промышленность». – 1977.- № 27. - С. 49-53.

102 Циммерманис Ф.Х., Тумашев В.Ф., Глуховский Л.И., Шумаков Н.С. Изменение свойств фосфатного сырья в процессе его термообработки //Химическая промышленность. – 1979.- № 4. - С. 25-26.

103 Большакова А.П., Ершов В.А. Основные направления научно-исследовательских работ в области совершенствования технологии фосфора//Фосфорная промышленность. – 1970.- № 4. - С. 3-6

104 Альперович И.Г. Исследования по разработке требований к фосфатно-кремнистым рудам бассейна Каратау с учетом комплексной переработки их в фосфорных печах: автореф. ... канд. техн. наук.:05.17.01. - Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1971.-18 с.

105 Жунев А.Г., Федоренко Н.В., Шумаков Н.С. Подготовка сидеритовых руд к плавке в доменных печах //Бюллетень ЦИИН и ТЭИЧМ. – 1957. № 4. - С. 1-4.

106 Шумаков Н.С, Альперович И.Г., Урюпин А.С. и др. Испытания фосфоритов Чулактау на промышленных электропечах к ЧФЗ //Фосфорная промышленность. – 1972.- № 2. - С. 18-20.

107 Смородинников А. В. Разработка технологии окускования фосфоритов Каратау для электротермического получения фосфора //Элементарный фосфор и продукты его переработки. – 1970.- № 19. - С. 40-53.

108 Ершов В.А. и др. Взаимодействие паров фосфора с различными газами //Труды ЛенНИИГипрохима «Исследования в области химической электротермии». – 1973.- №3.-С. 34-44.

109 Шиманский К.А. Исследование условий формирования шламов при электротермическом производстве фосфора: автореф. ... канд. техн. наук:05.17.01.- Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1977.-22 с.

110 Патрушев Д.А., Смородинников А.В., Свирская М.И. и др. Некоторые вопросы подготовки фосфоритной руды к электровозгонке //Химическая промышленность. – 1966.- № 1. - С. 33-41.

111 Альперович И.Г. Параметрические критерии оценки фосфатно-кремнистого сырья бассейна Каратау для электротермической переработки //Фосфорная промышленность. – 1966.- № 27. - С. 1-9.

112 Будаев С.С, Липев Б.И., Чигрин СВ. Разработка техники и технологии брикетирования Канск-Ачинских бурых углей и освоения промышленного производства топливных брикетов //Уголь. – 2000.- № 9. - С. 64-67.

113 Пат. 2173697 РФ. Способ получения брикетов из бурых углей /опубл.20.09.01.- Бюл. № 15.- 4с: ил.

114 Шумаков Н.С. Исследование процессов размягчения и плавления фосфоритовых руд и агломератов //Комплексное использование минерального сырья.- 1978.- №6.- С.34-57.

115 Коротич В.И., Каплун Л.И. и др. Исследования температурных характеристик процесса плавления фосфоритов // Комплексное использование минерального сырья - 1979. - №3.-С. 12-18.

116 Тлеуов А.С. Разработка технологии получения фосфоритных агломератов с использованием нефтешлама, нефтебитуминозных пород и шунгита: дис. ... докт. техн. наук. – 2007. – С. 50-56.

117 Карабасов Ю.С., Валавин В.С. Использование топлива в агломерата - М: Metallurgy, 1976. – С.114-116.

118 Ньюман У., Ньюман М. Минеральный обмен кости. - М., 1961. – С. 35-37.

119 Комлов А.Н., Кудрявцев В.С. Подготовка и восстановление руд. – М. 1980. – С.87-89.

120 Предпатет 18523 РК. Способ агломерации фосфатно-кремнистой мелочи. /Бишимбаев В.К., Жантасов К.Т., Молдабеков Ш.М., Франгулиди Л.Х., Алтыбаев Ж.М. Комитет по правам интеллектуальной собственности министерства юстиции РК.15.06.07, Бюл. №6.

121 Предпатент 12265 РК. Способ получения фосфора. /Бишимбаев В.К., Жантасов К.Т., Ананьев Н.И., Жантасов М.К., Алтыбаев Ж.М. Комитет по правам интеллектуальной собственности министерства юстиции РК. 01.07.2008, бюл. №5.

122 Жантасов К.Т., Алтыбаев Ж.М. Исследования по интенсификации фосфорного производства.// Сборник научных трудов аспирантов, магистрантов, стажеров-исследователей. ЮКГУ им.М.Ауезова.- 2009.- №10. С. 211-214.

123 Жантасов М.К., Сержанов Г.М., Бишимбаев В.К., Жантасов К.Т., Ананьев Н.И., Алтыбаев Ж.М. Утилизация техногенных отходов в производстве фосфора. //Труды 4-го Международного форума (9-ой Международной конференции). –Самара, 2008.- С. 41-45.

124 Жантасов К.Т., Алтыбаев Ж.М., Жантасов М.К. Использование недоокисленной никель-кобальтсодержащей руды для получения офлюсованного фосфоритного агломерата. //Труды МНПК «Ауезовские чтения-10»: «20 летний рубеж: Инновационные направления развития науки и образования» – Шымкент, 2011.- Т.5, С.25-28.

125 Кеншинбаева А., Алтыбаев Ж.М., Жантасов К.Т. Изучение агломерации фосфоритной мелочи с добавками, создающими положительный эффект. //Труды 14-ой студенческой научной конференции. - 2011.- Т. 1 - С. 50 – 52.

126 Жантасов К.Т., Франгулиди Л.Х., Жантасов М.К., Алтыбаев Ж.М. Исследования по получению офлюсованного агломерата с улучшенными прочностными показателями. //Наука и образование Казахстана.- 2011.- № 2(88) – С. 90-93.

127 Бишимбаев В.К., Жантасов К.Т., Жантасов М.К., Лавров Б.А., Алтыбаев Ж.М., Франгулиди Л.Х., Ескендинова М.М. Получение легированного ферросплава при производстве желтого фосфора. Сборник трудов Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Электротермия-2012» «Актуальные проблемы рудной и химической электротермии». Санкт-Петербург, 2012, июнь 5-7. – С. 216-220.

128 Бишимбаев В.К., Жантасов К.Т., Жантасов М.К., Лавров Б.А., Франгулиди Л.Х., Ескендинова М.М. Совершенствование метода агломерации в производстве желтого фосфора. Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института. Санкт-Петербург, 2012. - С. 29-30.

129 Петропавловский И.А., Почиталкина И.А., Жантасов К.Т., Жантасов М.К., Лавров Б.А., Алтыбаев Ж.М., Франгулиди Л.Х. Получение офлюсованного агломерата фосфорита с улучшенными технологическими свойствами для производства фосфора. // «Химическая промышленность сегодня». 2013. - №1. – С. 7-9.

130 Франгулиди Л.Х., Жантасов М.К., Алтыбаев Ж.М., Бажирова К.Н., Ескендинова М.М. The research of fluxed sinter production with sufficiently high strength and improved technological properties. // “Eurasian chemico-technological journal”. – 2012.- №4. - P. 351-355.

131 Жантасов К.Т., Алтыбаев М.А. Исследования по получению офлюсованного агломерата с улучшенными прочностными показателями. //Материалы за IX МНПК «Настоящие исследования и развитие -2013». – София, 2013, январь 17-25. С. 90-92.

132 Тлеуов А.С. Разработка технологии получения фосфоритных агломератов с использованием нефтешлама, нефтебитуминозных пород и шунгита: дис. ... докт. техн. наук. – 2007. – С. 115-120.

133 Технико-экономическое обоснование проекта строительства опытно-промышленного производства высококачественных агломератов из отходов фосфорной и металлургической промышленности с получением легированного феррофосфора, содержащего Co, Ni, Mn. ТОО «Казниихимпроект». – 2012. – С. 17-19; 53-55.

134 Промежуточный отчет по договору №50 по научно-исследовательской работе разработка технологии производства высококачественных агломератов из отходов фосфорной и металлургической промышленности с получением легированного феррофосфора, содержащего Co, Ni и Mn. – 2010. – С. 78-77.

135 Заключительный отчет по договору №1489 по научно-исследовательской работе разработка технологии производства высококачественных агломератов из отходов фосфорной и металлургической промышленности с получением легированного феррофосфора, содержащего Co, Ni и Mn. – 2011. – С. 125-126.

136 Пономарёва К.С., В.Г. Гугля, Никольский Г.С. Сборник задач по физической химии //Уч. пособие. – М.: МИСИС, 2007. – 337с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Утверждаю
И.о. проректора по НРиМС
ЮКГУ им. М. Ауэзова
Сагаев М.И.
« 2012 г.



Утверждаю
Генеральный директор
ТОО «КАЗНИИХИМПРОЕКТ»
Абралиев Е.Д.
« 14 » 09 2012 г.



ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ

на предпроектную документацию
для опытно-промышленного производства
высококачественных агломератов и легированного феррофосфора,
содержащего Co, Ni, Mn

Шымкент 2012

ПРИЛОЖЕНИЕ Б



ТОВАРИЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ

«КАЗНИИХИМПРОЕКТ»

**ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ
ПРОЕКТА СТРОИТЕЛЬСТВА ОПЫТНО-
ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА**

**ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ АГЛОМЕРАТОВ ИЗ ОТХОДОВ
ФОСФОРНОЙ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
С ПОЛУЧЕНИЕМ ЛЕГИРОВАННОГО ФЕРРОФОСФОРА,
СОДЕРЖАЩЕГО Co, Ni, Mn**

**ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНВЕСТИЦИЙ**

Генеральный директор

Технический директор



Абралиев Е.Д.

Пак В.И.

г. Шымкент – 2012 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ В «УТВЕРЖДАЮ»

Директор ЖФ ТОО

«Казфосфат» (НДФЗ)



Акт

опытно-промышленных испытаний процесса производства офлюсованного агломерата содержащего никель-кобальт-хромовую руду и внутренние вскрышные породы

Мы нижеподписавшиеся: от ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФЗ) главный инженер Керембаев А.Б., начальник технико-технологического отдела Юрченко Н.Б., начальник ОТК Акмурзаева Г., начальник производственного отдела Усубалиев С.У., начальник агломерационного цеха №2 Нурманов Б., с одной стороны, заведующий кафедрой «Безопасность жизнедеятельности и защита окружающей среды Жантасов К.Т., доцент кафедры «Нефтегазовое дело» Жантасов М.К., старший преподаватель кафедры «БЖ и ЗОС» Кочеров Е.И., научный сотрудник Айбалаева К.Д и PhD –докторант Алтыбаев Ж.М. с другой стороны, составили настоящий акт в том, что с 14 по 16 марта 2011 года на технологической линии агломерационного цеха №2 ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФЗ) были проведены испытания по получению офлюсованного агломерата на основе фосфоритной мелочи, поступающей на ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФЗ), никель-кобальт-хромовой руды и внутренних вскрышных пород, образовавшихся в процессе добычи Ленгерских углей.

Усредненный химический состав компонентов шихты приведен ниже (в%):

-фосфоритная мелочь: P_2O_5 -21,5; H_2O -25,8; CaO -36,4; MgO -1,9;

Fe_2O_3 -1,6; Al_2O_3 -1,5; Na_2O -0,3; K_2O -0,4; CO_2 -5,8; SO_2 -0,4; F-2,1;

-никель-кобальт-хромсодержащая руда: NiO -1,4; CoO -0,076; Cr_2O_3 -1,3;

Fe_2O_3 -21,4; Al_2O_3 -8,3; SiO_2 -45,3; CaO -1,1; MgO -9,6; $C_{из}$ -1,4;

-отход угледобычи (ВВП): Cr_2O_3 -до 0,1; Fe_2O_3 -7,6; Al_2O_3 -8,1; SiO_2 -50,2; CaO -1,5; MgO -1,7; $C_{из}$ -30,2; K_2O -0,6; Na_2O -0,4.

За период испытаний было переработано на агломерат офлюсованный 500 т фосфоритной мелочи, 50 т никель-кобальт-хромовой руды месторождения Кемпирсай и 50т отходов добычи Ленгерских углей.

Никель-кобальт-хромовая руда и внутренние вскрышные породы угледобычи, класса 0-10мм, подавалась на стадию смешения и окомкования аглошихты в барабанный смеситель-окомкователь при соотношении (в%):

-фосфоритная мелочь	-60; ±2;
-возврат	-15; ±1;

-коксовая мелочь	-5;
-внутренние вскрышные породы	-10±2;
-никель-кобальт-хромовая руда	-10±2;

Окомкованная шихта, с влажностью 6-8%, по технологической линии была подана на процесс агломерации в агломашину №2.

Параметры работы агломашин существенно не отличались от регламента и имели следующие основные показатели:

-высота слоя постели	-20мм;
- высота слоя загружаемой шихты	-200мм;
-расход газа теплоносителя	-13,5-14,1 м ³ /т-агломерат;
-расход воздуха	-150-155 м ³ /т-агломерат;
-скорость движения паллет	-4,3 м/мин.

В ходе испытаний было снижено содержание коксовой мелочи в аглошихте на 15-20% от регламентного значения.

Полученный в ходе агломерации офлюсованный агломерат имел прочность по барабанной пробе (ГОСТ -15137-77) на:

- удар -80-85% (по выходу класса+5мм);
- стирание-5-8% (по выходу класса менее 0,5мм).

Общее количества выхода мелочи за период испытания составляло от 46% до 50,4%, в среднем 48,3%, что на 15-20% (отн) меньше выхода мелочи класса-6мм по существующей (традиционной) технологии агломерации мелочи фосфоритов месторождения Жанатау и Чулуктау (54%).

Полученный офлюсованный агломерат, с модулем кислотности от 0,81 до 0,93, был переработан в рудотермической печи РКЗ-80ФМ №7. В период переработки офлюсованного агломерата отклонений от норм технологического регламента не наблюдалось, шлаки сливались без осложнений, содержание P₂O₅ в шлаках не превышало норм технологического режима.



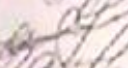


Данные теплотехнических и электро технологических параметров работы агломашин и рудотермической печи РКЗ 80ФМ №7 приведены в приложениях 1 и 2.

В целом испытания показали возможность получения офлюсованного фосфоритного агломерата, содержащего никель-кобальт-хромовую руду и внутренние вскрышные породы угледобычи, с удовлетворительными прочностными показателями.

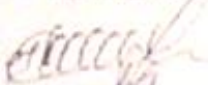
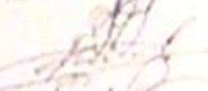
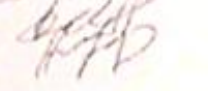


Выводы

Ni, Co, Cr содержащего агломерата, необходимо проведение длительных испытаний с переработкой никель-кобальтовой руды и внутренних вскрышных пород в объеме более 500 тонн каждой представительной пробы никель-кобальт-хромсодержащей руды и внутренних вскрышных пород, с выделением целевого финансирования на проведение опытно-промышленных испытаний.

От ЖФ ТОО «Казфосфат» НДФЗ


Керембаев А.Б.

Юрченко Н.Б.

Акмурзаева Г.

Усубалиев С.У.

Нурманов Б.Н.

От ЮКГУ им. М. Ауезова


Жантасов К.Т.

Жантасов М.К.

Кочеров Е.Н.

Айбалаева К.Д.

Алтыбаев Ж.М.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Утверждаю
Президент

ТОО «Катхиминвест»

Калашников Е.Я.

«...» июня 2011г.

Акт

опытных испытаний по отработке оптимальных параметров получения желтого фосфора из высококачественного агломерата, содержащего никель, кобальт и хром.

Мы, ниже подписавшиеся, от ТОО «Катхиминвест» - главный энергетик Удолов С.П., главный механик Бекбулатов Р.О. завлабораторией Калашникова Г.С. с одной стороны, заведующий кафедрой «Безопасность жизнедеятельности и защита окружающей среды» Жантасова К.Т., доцент кафедры «Нефтегазовое дело» Жантасов М.К., старший преподаватель кафедры «БЖ и ЗОС» Кочеров Е.Н., научный сотрудник Айбалаева К.Д. и PhD-докторант Алтыбаев Ж.М. с другой стороны составили настоящий акт в том, что с 9 по 12 июня 2011 года на технологической линии с руднотермической печью мощностью 100 кВт ТОО «Катхиминвест» проведены опытные испытания по переработке более 2 (двух) тонн офлюсованного фосфоритного агломерата содержащего никель-кобальтовую руду и внутренние вскрышные породы, обратующиеся при добыче углей Ленгерского месторождения.

Отработка технологических параметров получения мanganоферросиликофосфора проводилась на ТОО НПФ «Катхиминвест» с использованием однофазной электропечи с трансформатором ОСУ-100/0,5-УКЛ U с тремя ступенями напряжения на низкой стороне:

I ступень: ($U = 18,4-49,6В$, $I=2000А$);

II ступень: ($U = 9,2-24,5В$, $I=4000А$);

III ступень: ($U = 4,6-12,3В$, $I=8000А$).

Ванна электропечи – хромомagneзитовая. Подина – углеграфитовая. Электрод ($d=0,25м$)- графитированный. Высота ванны электропечи 0,65м, диаметр ванны – 0,55м. Электрод перемещался с помощью механического привода. Подина электропечи имела уклон 5 градусов в сторону летки. В верхней части печи имеется газовый короб, через который печные газы направлялись в пылеуловитель, рукавный фильтр. Газы после фильтра дымососом выбрасывались в атмосферу.

Для электроплавки использовали агломерат 10-25мм, кокс фракции 5-15мм. Агломерат содержал: 25,1-27,4% Si O₂; 29,4-31,9% CaO; 2,2-2,4% MgO; 3,1-3,3% Al₂ O₃; 9,5-9,7% Mn; 4,0-4,2% Fe, 17,2-17,4% P₂O₅. Кокс имел

следующий усредненный химический состав (%): влага 0,57, $C_{\text{воб}}$ 83,4% и летучие 1,99, зольность 14,0.

Усредненный химический состав кварцита (%): HO - 89,5; P_2O_5 - 1,3; Fe_2O_3 - 0,9; CaO - 6,5; CO_2 - 4,7;

Усредненный химический состав офлюсованного никель, кобальт, хром содержащего агломерата включал следующие основные компоненты (%):

P_2O_5 - 23,2; SiO_2 - 26,8; CaO - 37,1; MgO - 2,6;

Al_2O_3 - 2,7; Fe_2O_3 - 1,4; CO_2 - 0,5;

$C_{\text{обс}}$ - 0,31; $C_{\text{гор}}$ - 0,12; NiO - 0,14; CoO - 0,001; и Cr_2O_3 - 0,113.

Офлюсованный никель, кобальт, хром содержащий агломерат имел модуль кислотности от 0,81 до 0,93.

Переработка материала в руднотермической печи осуществлялась при следующей дозировке компонентов шихты: офлюсованный агломерат-80кг, кварцит 0,5 кг для подшихтовки и кокс металлургический 10,2кг.

Перед электроплавкой печь прогревалась электрической дугой, горячей между графитированным верхним электродом и коксом, уложенным на подину. Разогрев электропечи проводился в течение 24 часов с первоначальным использованием I ступени трансформатора с последующим переходом на вторую ступень. Осциллограммы розжига печи свидетельствуют о том, что режим розжига печи – дуговой (на кривых тока явно просматривается пик зажигания и пик гашения дуги). После нескольких плавок было установлен режим загрузки руды в электропечь и слива расплава. После выработки 1100-1200 кВт часов производили вскрытие летки ломиком и графитированным электродом размером 3х3см., насаженным на штангу длиной 2 м соединенным к трансформатору для розжига летки. После слива расплава (шлака совместно с ферросплавом) в изложницу ее транспортировали по наклонной эстакаде на площадку охлаждения и разборки (масса расплава в изложнице не превышала 30кг.). Расплав в изложнице охлаждали естественным способом в течение 4-5 часов. Затем проводили разборку изложницы с отделением ферросплава и шлака.

После слива расплава печь вновь загружалась шихтой по вышеотмеченному режиму. Шлак и металлизированная фаза извешивались и анализировались на основные компоненты.

Температура в зоне расплава печи составляла 1350-1400 °С.

Время на разогрев печи до температуры полного расплавления шихты составила 40 мин, при плотности тока на электроде 3 а/см² и давлении в печи 10 мм. вод. столба.

Температуре газа на выходе из печи составляла 300-350 °С, содержание P_2O_5 в шлаке от 0,3 до 1,8, при модуле кислотности шлака 0,86-0,92. Анализ отходящих газов показал содержание водорода от 0,4 до 1,9 и кислорода от 1,4 до 1,8

Выводы и предложения

1. В целом испытания по переработке офлюсованного агломерата содержащего в своем составе никель-кобальт-хромовые добавки показали возможность получения из него желтого фосфора и продуктов плавки шихтового материала в виде шлака и корольков феррофосфора. Установлены оптимальные параметры электровозгонки фосфора в печи с номинальной мощностью 100 кВт:

-температура-1350-1400 °С;

-плотность тока на электроде 3 а/см²;

-давление в печи-10мм вод. столба.

-температура газа на выходе из печи-300-350 °С.

При указанных параметрах содержание фосфорного ангидрида в шлаке находится в пределах регламентного значения.

2. Для получения более полных и достоверных сведений по содержанию легирующих металлов в феррофосфоре, в частности по никелю, хрому и кобальту, необходимо проведение более длительных по времени опытно-промышленных испытаний на промышленной технологической линии и с рудотермической печью в течение 10-15 суток, с выделением для этого МОН РК целевого финансирования на приобретение сырьевых материалов - некондичионных никель-кобальтовых руд Шедертинского или Кемпирсайского месторождения в количестве около 600 тн и внутренних вскрышных пород в объеме около 600 тонн, а также оплаты труда работникам предприятия по выпуску желтого фосфора.

от ТОО «Казхиминвест»

от ЮКГУ им. М. Ауезова

Удодов С.П.

Бекбулатов Р.О.

Калашникова Г.С.

Жантасов К.Т.

Жантасов М.К.

Кочеров Е.Н.

Айбалаева К.Д.

Алтыбаев Ж.М.