

УДК 622: 502.03: 541.11

На правах рукописи

ДЕРБУНОВИЧ Николай Николаевич

**РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ
ЩАДЯЩИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ПЕРЕРАБОТКИ ГОРНО-ХИМИЧЕСКОГО
СЫРЬЯ И ОТХОДОВ**

Специальность 25.00.36 – «Геоэкология»

Автореферат
диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Москва 2004

Работа выполнена в Государственном научно-исследовательском институте горно-химического сырья (ГИГХС).

Научный консультант:

доктор технических наук, профессор Аренс Виктор Жанович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор Ельчанинов Евгений Александрович,
доктор технических наук, профессор Классен Петр Владимирович,
доктор химических наук, профессор Петросян Валерий Самсонович.

Ведущее предприятие: ФГУП Госгорхимпроект (г. Москва)

Защита диссертация состоится 16 июня 2004 г. в 13⁰⁰ ч.
на заседании диссертационного совета Д 212.128.08 при Московском
Государственном Горном Университете по адресу: 119991, г. Москва,
Ленинский пр., д.6

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью,
просим направлять в адрес совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета

Автореферат разослан «14» мая 2004 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета,
доктор технических наук



Валерий Михайлович
Шек

Актуальность проблемы

До настоящего времени промышленность по производству фосфатных удобрений ориентирована, главным образом, на апатиты как основное сырье и на кислотные методы разложения апатитов как основную технологическую операцию. При этом возникает целый ряд экологических проблем. При обогащении сырья для кислотной переработки образуются обширные хвостохранилища, а труднообогатимое и бедное фосфатное сырье практически не используется. Кроме того, кислотные методы переработки связаны с образованием большого количества жидких и твердых отходов, в том числе фосфогипса, что требует проведения дополнительных дорогостоящих экологических мероприятий. В то же время в стране имеются значительные запасы фосфоритов и минеральных отходов, содержащих агрохимически ценные компоненты, переработка которых традиционной кислотной технологией невозможна. В этой ситуации перспективно развитие альтернативных бескислотных методов производства минеральных удобрений на основе термохимических технологий, например, производства плавящихся фосфорно-магниевого удобрений, позволяющих переводить шихту горно-химического сырья в расплав. Эти методы позволяют вовлечь в производство удобрений большие запасы низкосортного фосфатного сырья и отходов горно-химических и других горных предприятий при возможности получения высококачественных удобрений с высоким содержанием усвояемых форм фосфора, магния и других компонентов. Тем самым решаются как задачи рационального использования минерального сырья, так и многие экологические проблемы.

Цель работы. Создание ресурсосберегающих и экологически чистых технологий переработки отходов горно-химических производств и запасов труднообогатимых фосфатов.

Основная идея заключается в использовании безотходных и малоотходных термохимических методов для получения качественных фосфорсодержащих удобрений при переработке шихты разного состава, полученной из отходов и бедных руд, содержащих агрохимически ценные компоненты.



Методы исследований.

Теоретические и экспериментальные исследования с использованием методов аналитической химии, рентгенографии, ИК-спектроскопии, дериватографии, криоскопии, микроскопических исследований, исследований расплавов при высоких температурах, компьютерной техники, опытные и опытно-промышленные работы в натуральных условиях.

Основные научные положения, выносимые на защиту, и их новизна:

1. Исключить образование твердых и жидких отходов, снизить загрязнение атмосферы, обеспечить сбережение ресурсов сырья возможно на основе разработанной термохимической технологии, позволяющей получать качественные плавленые фосфорно-магниевого удобрения из бедных фосфатных руд и отходов горно-химических предприятий путем приготовления шихты мольного состава $9\text{CaO}\cdot 3\text{P}_2\text{O}_5\cdot \text{CaF}_2\cdot (9-10)\cdot \text{MgO}\cdot (9-10)\cdot \text{SiO}_2$ с учетом содержания в сырье и отходах CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO и других примесей, получения расплава электротермическим методом под слоем шихты в гарнисажном режиме и закалки расплава в замкнутом водообороте.

2. Экологические преимущества и агрохимическую эффективность (кислоторастворимая форма, высокий коэффициент использования фосфора 42-45%) в сравнении водорастворимыми удобрениями обеспечивают полученные из фосфатного сырья и отходов по предлагаемой технологии плавленые фосфорно-магниевого удобрения, представленные полиформой P_2O_5 и SiO_2 .

3. Из отходов горно-химических производств путем ведения процессов в субликвидусной зоне диаграммы состояния с добавкой содовых отходов, отходов гидроксидов натрия и калия, а также сульфат-магниевого отходов возможно получение качественных плавленых кальциево-натриевых, кальциево-калиевых, сульфат-магниевого удобрений по разработанной термохимической технологии.

4. Вязкость, удельное электросопротивление, поверхностное натяжение и плотность расплава ПФМУ в диапазоне температуры 1310-1500 °С нелинейно уменьшаются с температурой, коэффициенты этих нелинейных зависимостей определяются составом шихты.

5. Из забалансовых апатит-нефелиновых руд Хибинского месторождения и лежалых отходов ОАО «Апатит» возможно получение удобрительного термофосфата, содержащего до 30% P_2O_5 в форме соединения $2,4\text{CaO}\cdot 0,6\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (Андо), с достижением высокой растворимости P_2O_5 в

2%-ном растворе лимонной кислоты и цитрата аммония в продукте с пониженным содержанием Na_2O методом гидротермической переработки.

Обоснованность и достоверность научных положений подтверждаются хорошей сходимостью данных лабораторных, опытных и опытно-промышленных исследований.

Научное значение работы:

– Разработан новый подход и научные основы переработки отходов горно-химических производств и труднообогатимого фосфатного сырья на агрохимические ценные продукты путем их термохимической переработки, обеспечивающей решение задач ресурсосбережения и охраны окружающей среды.

– Разработаны методики выбора оптимальных составов шихты из продуктов и отходов горно-химических производств, обеспечивающих получение экологических приемлемых и агрохимически эффективных удобрений; выявлены новые взаимосвязи между технологическими параметрами, позволяющими оптимизировать процесс производства ПФМУ и создать серии новых электротермических печей, обеспечивающих экологически щадящую технологию плавки шихты.

– Предложен методологический подход, связывающий особенности строения плавящихся удобрений с их агрохимической эффективностью и экологическими свойствами.

Практическая ценность работы:

1. Доказаны практическая возможность, экономическая целесообразность и экологическая эффективность переработки лежалых отходов горно-химического сырья и запасов труднообогатимого фосфатного сырья на плавящиеся фосфаты по предлагаемой термохимической технологии.

2. Разработаны исходные данные, по которым выполнены проекты и построены опытно-промышленные предприятия по производству плавящихся фосфатов на Ковдорском ГОКе, Джамбульском ПО «Химпром», опытной фабрике Забайкальского апатитового завода.

3. Разработаны исходные данные на проектирование и ТЭО строительства крупных предприятий по производству ПФМУ на базе сырья и отходов Ковдорского ГОКа, Селигдарского ГОКа, Джамбульского ПО «Химпром».

4. Выданы электротехнические и конструктивные параметры на создание новых экологически чистых электротермических печей мощности 12 и 16,5 МВА для промышленного производства плавящихся фосфатов.

5. Разработаны технические предложения по ресурсосберегающей экологически щадящей технологии переработки бедных апатит-нефелиновых руд Хибинского месторождения и отходов ОАО «Апатит» на удобрительные термофосфаты.

6. Выданы рекомендации по безотходной переработке апатит-нефелиновых руд на ПО «Фосфаты», наработана и реализована опытная партия высококачественного удобрительного термофосфата.

7. В результате опытных и опытно-промышленных работ на Забайкальском апатитовым заводе, опытной фабрике Ковдорского ГОКа выпущено и реализовано более 10 тысяч ПФМУ.

8. Опробованы в опытном масштабе и подготовлены технические предложения по внедрению ресурсосберегающей экологически щадящей гермохимической технологии производства ПФМУ из сырья и отходов Олурковского, Каратауского, Кингисеппского, Вятско-Камского и Егорьевского месторождений.

9. Разработана технология и освоено производство комплексных минеральных удобрений-палочек (стержней) для ягодных, овощных, цветочных культур «Флоретта-1», «Флоретта-2», «Ареола», «Азалия», «Виктория», «Овощное», «Комби», «Розалий», «Сатистерра», «Каскад»

Реализация работы

Основные результаты работы реализованы в проектах опытно-промышленных и полупромышленных производствах. Реализовано несколько миллионов упаковок удобрений-палочек в различных регионах России, СНГ и за рубежом.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 46 научных работ, в том числе 9 изобретений, основополагающими являются 33 работы.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на многочисленных совещаниях и конференциях как в России, так и за рубежом; в 2003 – 2004 гг. работа докладывалась в ГосНИИ горно-химического сырья, на кафедре ИЗОС МГГУ, на Неделе горняка МГГУ.

Объем и структура работы

Работа состоит из введения, 6 глав и заключения, содержит 350 стр. текста, 106 таблиц, 47 рисунков, приложения и список литературы из 169 наименований.

Основное содержание работы

Для горно-химической отрасли, как и для горной промышленности нашей страны в целом, характерным, к сожалению, является большое количество отходов как при добыче и обогащении сырья, так и при их химической переработке. Под отвалы и хвостохранилища отчуждаются огромные территории, химическая переработка дополняет техногенную нагрузку на окружающую среду токсичными твердыми отходами, сточными водами и газовыми выбросами в атмосферу.

В табл.1 представлены данные по фосфорсодержащим отходам некоторых предприятий на период их устойчивой работы. К началу периода экономических преобразований они ежегодно выбрасывали до 100 млн тонн отходов, герая при этом до 3 млн. тонн P_2O_5 , не считая других полезных компонентов. Под отвалы и хвостохранилища заняты десятки тысяч гектаров земли.

Таблица 1

Ежегодный объем фосфорсодержащих отходов

Традиционные методы производства фосфорных удобрений основаны на кислотной переработке фосфатных руд

Комбинаты	Ежегодные отходы (млн т)	
	В натуре	На 100 % P_2O_5
«Апатит»	42,5	0,8
Ковдорский ГОК	10	0,5
«Фосфорит»	5,3	0,09
«Фосфатъ»	3	0,104
Всего по бывшему СССР (1990 г)	92,8	2,685

после их обогащения. Однако существующая технология производства высококонцентрированных фосфорных удобрений характеризуется следующими недостатками:

1. Весьма большой чувствительностью к составу исходного сырья, в качестве которого используется, главным образом, кольский апатитовый концентрат, содержащий 39,4 % P_2O_5 и имеющий низкое отношение $CaO/P_2O_5=1,32$. Следствием этого является наличие больших хвостохранилищ, где содержание P_2O_5 недостаточно высоко для кислотной переработки или содержится много нефосфатных примесей, невозможность использования значительных запасов труднообогатимых фосфатных руд

2. Большим количеством отхода производства экстракционной фосфорной кислоты - фосфоипса (на 1 тонну P_2O_5 - 4,27-6,55 тонн фосфоипса).

3. Значительными пылегазовыми выбросами фторсодержащих газов с концентрацией фтора 40-50 мг/м³, большая часть которого рассеивается в

атмосфере при незначительной утилизации фтора (до 30%) для производства фторсоединений.

4. Большим остаточным содержанием фтора в удобрениях (до 1,5 %), вызывающего сильное токсичное воздействие на биологические системы.

5. Необходимостью обязательного известкования почвы перед внесением концентрированных водорастворимых фосфорных удобрений.

Ресурсосберегающей и экологически более приемлемой альтернативой кислотным методам переработки фосфатных руд являются термические методы, не дающие твердых и жидких отходов.

Процессы химической переработки фосфатов с применением высоких температур - термические процессы - занимают особую группу в промышленности минеральных удобрений как в России, так и в мире. Это объясняется тем, что большинство термических процессов позволяет получать фосфорные удобрения без затрат или с небольшими затратами кислот и щелочей (кроме "термофосфатов", получаемых спеканием природных фосфатов с содой), предъявляет менее строгие требования к составу фосфатного сырья и позволяет получать продукты с хорошими физико-химическими свойствами, обеспечивающими их длительное хранение, смешение с другими удобрениями и легкое внесение в почву.

Они обладают перед водорастворимыми формами тем преимуществом, что они не вымываются из верхних слоев почвы дождевыми и грунтовыми водами в глубинные слои; они используются растениями постепенно и длительно. Благодаря щелочной или нейтральной реакции большинства продуктов термической переработки, они способны усреднять почвенную кислотность, что дает дополнительный агрономический эффект. К числу промышленно освоенных относятся процессы получения "термофосфатов", получаемых спеканием фосфатов с содой или другими щелочными соединениями; обезфторенных фосфатов - обработкой природных фосфатов парами воды при высокой температуре; плавящихся кальциево-магнелиевых фосфатов (плавящее фосфорно-магнелиевое удобрение)

Если прибавку урожая от суперфосфата принять за 100, то, по данным агрохимического отдела Научного института по удобрениям и инсектофунгицидам (НИУИФ), сравнительная эффективность весовой единицы P_2O_5 выразится в цифрах (в процентах), приведенных в табл 2. Таким образом, на дерново-подзолистых почвах, составляющих большинство посевных площадей нашей страны, продукты термической переработки фосфатов по

своей эффективности не уступают традиционным фосфорным удобрениям. При этом они не требуют известкования почвы, не вымываются водой и неприхотливы в хранении.

Сравнительная эффективность фосфорсодержащих удобрений

Таблица 2

Продукты переработки	Лерново-подзолистая почва, %	Чернозем (под свеклу), %	Серозем (поливной хлопк), %
Суперфосфат одинарный гранулированный	100	100	100
Суперфосфат двойной	100	100	100
Преципитат	100	95	100
Томасшлак	120	80	80
Фосфоритная мука	85	-	-
Термофосфат (на соде)	107	72	87
Магнезиальные плавленые фосфаты	120	100	100
Обесфторенные фосфаты из апатитового концентрата с кремнеземом	100	80	80

За рубежом производсто термофосфатов, в частности, плавленых фосфорно-магнмевых удобрений (ПФМУ) развито в США, Японии, в Китае. Однако, существующие за рубежом технологии рассчитаны на качественное фосфатное сырье и неприменимы

для переработки отечественных фосфатных отходов.

В СССР научно-исследовательские работы, посвященные разработке технологии получения ПФМУ, были начаты в начале 40-х годов в НИУИФ, хотя первое предложение по получению плавленых фосфатов было опубликовано инженером Черниковым еще в 1934 г. Исследования велись под руководством академика С. И. Вольфовича, многие работы опубликованы К.И. Загвоздкиным и Н.А. Барилко. Работы проводились на промышленных концентратах, вопрос переработки отходов в то время не рассматривался.

Таким образом, несмотря на имеющийся зарубежный и отечественный опыт в области безотходного и малоотходного производства фосфатов термическим методом, исследования по возможности термической переработки отходов фосфатных предприятий не проводились.

В связи с этим в соответствии с поставленной целью работы и на основании подробного анализа состояния исследований и производства указанных плавленых фосфатов, а также анализа состояния отечественной фосфатно-сырьевой базы были сформулированы основные задачи исследований:

1. Разработать рациональную рецептуру шихты из фосфатных отходов и труднообогатимых руд для получения качественных фосфорсодержащих удобрений с максимальной степенью усвоения агрохимических компонен-

тов и выявить рациональные диапазоны изменения физико-химических свойств полученных удобрений.

2. Определить рациональные технологические параметры процесса получения ПФМУ.

3. Оценить условия, обеспечивающие экологическую чистоту процесса получения ПФМУ.

4. Определить потенциал ресурсосбережения при получении плавленных фосфатов других разновидностей

5. Определить агрохимическую эффективность полученных фосфорсодержащих удобрений

6. Определить потенциал ресурсосбережения при получении удобри-тельных термфосфатов из апатит-нефелиновых руд и отходов.

7. Разработать и испытать конкретное технологическое оборудование и схемы производства и обосновать их экономическую эффективность

Из производимых в мире продуктов термической переработки фосфатов наибольший интерес вызывают плавленные фосфорно-магние-вые удобрения (ПФМУ), содержащие кроме фосфора магний, необходимый для нормальной вегетации растений, а также усвояемый кремний, повышающий прочность стеблей растений.

Поэтому первоочередным объектом для исследований был выбран Ковдорский ГОК. Как видно из табл. 3, в хвостах и отходах обогащения Ковдорского ГОКа содержится 22 – 26 % магния (в виде форстерита). Кроме того, в непосредственной близости есть крупные отходы кварцита, например, в Оленегорске, то есть имеются все необходимые компоненты для приготовления ПФМУ. При этом не вызывает затруднений вопрос энерго-снабжения, которое в данном регионе базируется на мощностях Кольской АЭС.

В лабораторных исследованиях изучали пробы, представленные сырьем и отходами Ковдорского ГОКа, Ошурковского, Селигдарского, Каратауского, Кингисеппского, Вятско-Камского и Егорьевского месторождений.

Сначала было решено определить оптимальный состав шихты для получения «идеального» ПФМУ со степенью растворимости основных компонентов не менее 90 %.

Теоретической основой термической переработки фосфатного сырья с получением плавленных фосфорно-магневых удобрений (ПФМУ) является система $Ar - MgO - SiO_2$. Лабораторные исследования проводились по сле-

дующей методике. Приготовляли шихту из синтетического апатита, оксида магния ($MgO_{\text{хч}} > 97\%$) и диоксида кремния ($SiO_2 > 99,99\%$ кристаллический).

Таблица 3

Химический состав исходного сырья Ковдорского месторождения для получения ПФМУ

Состав сырья, % (масс)	Сырье			
	Апатитовый концентрат	Отходы апатитовой флотации	Лезальные хвосты	Кварцевые отходы Оленегорского ГОКа
P_2O_5	38,5	4,5	8,0	-
CaO	51,8	14,3	19,6	-
MgO	1,7	25,6	22,4	-
SiO_2	0,2	26,1	22,2	96,7
Fe_2O_3	0,5	5,0	5,6	0,6
Al_2O_3	0,4	8,6	10,5	0,7
F_2	0,9	0,2	0,8	-
CO_2	1,3	8,4	10,7	-

Для исследования областей стеклования и областей кристаллизации образцы, полученные твердофазным синтезом, делили на две части. Одну часть стекловали, для чего корундовые тигли с образцами выдерживали

при $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в печи 20 минут, а затем быстро охлаждали водой комнатной температуры (подвергали закалке).

Для исследования областей кристаллизации исследуемые составы в корундовых тиглях помещали в разогретую до $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ шахтную печь, в которой выдерживали 20 минут, а затем охлаждали со скоростью $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в час до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, после чего печь отключали. Такая методика позволила изучить возможность исследуемых систем к кристаллизации и стеклованию и однозначно идентифицировать кристаллические фазы в стеклах. Спектральный анализ не показал в продуктах плавления содержания Al_2O_3 , что указывает на отсутствие взаимодействия между исследуемыми шихтами и материалом тиглей при температуре проведения опытов

Рентгенофазовый анализ (р.ф.а.) проводили на дифрактометре ДРОН-2 со скоростью съемки 2 град/мин. ИК-спектры снимали на спектрофотометре ИР-20 в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Образцы для ИК-спектроскопии готовили путем прессования таблеток (5 мг состава на 300 мг KBr). Исследуемые составы находились на лучах Ar - 2MgO SiO₂, Ar - 1,62MgO SiO₂, Ar - 3MgO 2SiO₂, Ar - MgO SiO₂, Ar - 2MgO 3SiO₂, Ar - 0,58MgO SiO₂ и 50% Ar. Содержание апатита в системе менялось от 30 до 80% (12,4–33% P₂O₅). На рис. 1 представлена область составов системы Ar - MgO - SiO₂ со степенью превращения P₂O₅ в лимоннорастворимую

форму $K_{P_2O_5 \text{ лр}} \geq 90\%$ при температуре 1400°C , где $K_{P_2O_5 \text{ лр}} = (P_2O_5 \text{ лр} / P_2O_5 \text{ общ.}) \cdot 100\%$

Наиболее стабильная область составов с $K_{P_2O_5} \geq 90\%$ наблюдается на луче $\text{Ap} - \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$. Области, расположенные левее луча $\text{Ap} - 3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, характеризуются резким снижением $K_{P_2O_5 \text{ лр}}$, в то время как в области, заключенной между этими лучами, существует довольно широкая область с $K_{P_2O_5} \geq 90\%$.

Так, на луче $\text{Ap} - \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ эта область ограничивается содержанием апатита 58%, а на лучах $\text{Ap} - 3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, и $\text{Ap} - 2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2$ - содержание апатита 55-56%. Выполненный рентгенофазовый и ИК-спектроскопии анализ продуктов плавления показал, что в составах, лежащих на луче $\text{Ap} - 3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ниже 45% апатита, основной кристаллической фазой является форстерит, от 45 до 56% апатита преобладает аморфная фаза. Продукты, составы которых лежат на луче $\text{Ap} - \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ с $K_{P_2O_5} \geq 90\%$, являются полностью рентгеноаморфными. Основной фазой продуктов с составами, находящимися на луче $\text{Ap} - 2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2$ с $K_{P_2O_5 \text{ лр}} \geq 90\%$, также является аморфная фаза со следами кристобалита. В результате микроскопического анализа аморфных образцов установлено, что все они являются воднопрозрачными, изотропными, с показателями преломления 1,580-1,610. На рис. 2 представлены ориентировочные области кристаллизации основных фаз (форстерита, фторапатита, энстатита, кристобалита) при 1400°C , определенные вышеуказанными методами.

Оказалось, что именно в области гомогенного расплава при закалке всегда образуется стекло с максимальной степенью превращения P_2O_5 , $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$, SiO_2 в лимоннорастворимую форму. В области кристаллизации форстерита уменьшается переход в растворимую форму MgO и SiO_2 , причем снижение растворимости возрастает с увеличением в системе содержания MgO . Насыщение системы диоксидом кремния (лучи $\text{Ap} - 2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2$, $\text{Ap} - 0,58\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) приводит к снижению растворимости основных компонентов. Таким образом, проведенные исследования показали, что максимальной растворимостью компонентов обладают стеклообразные продукты

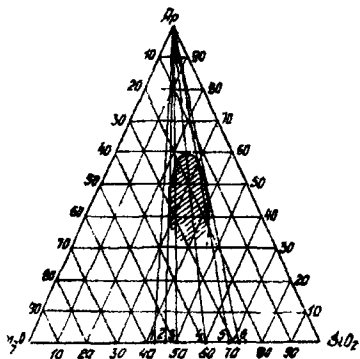


Рис 1 Область состава системы синтетический апатит— $MgO-SiO_2$ со степенью превращения P_2O_5 в тимоногидростойчивую форму $\geq 90\%$ при температуре 1400° . Состав 1— $Ap-2MgO-SiO_2$, 2— $Ap-1.62MgO-2SiO_2$, 3— $Ap-3MgO-2SiO_2$, 4— $Ap-MgO-SiO_2$, 5— $Ap-2MgO-3SiO_2$, 6— $0.58MgO-SiO_2$

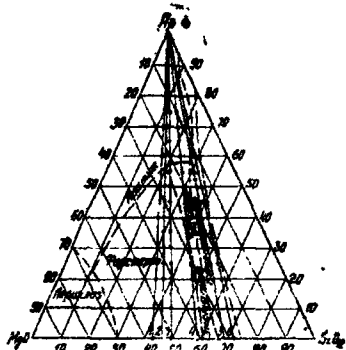


Рис 2 Области первичной кристаллизации основных фаз системы синтетический апатит— $MgO-SiO_2$ при температуре 1400°

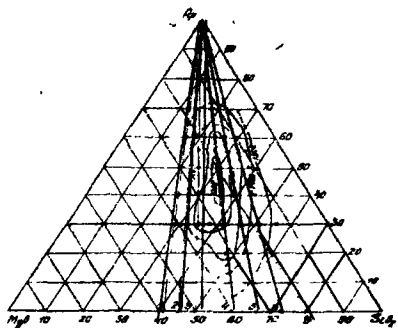


Рис 3 Изохоры температуры плавления (конец растекания) в системе синтетический апатит $MgO-CaO$ 1— $Ap-2MgO-SiO_2$, 2— $Ap-1.62MgO-SiO_2$, 3— $Ap-3MgO-2SiO_2$, 4— $Ap-MgO-SiO_2$, 5— $Ap-2MgO-3SiO_2$, 6— $Ap-0.58MgO-SiO_2$

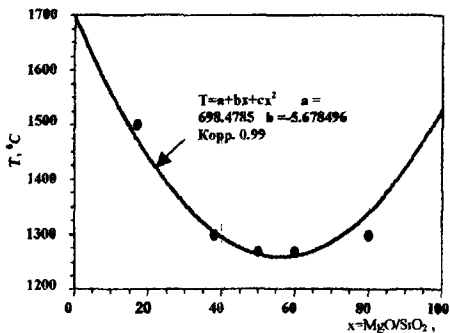


Рис 4 Разрез диаграммы «синтетический апатит—оксид магния—диоксид кремния» по линии $Ap-MgO-SiO_2$

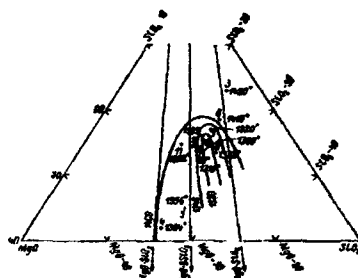


Рис 5 Фрагмент диаграммы плавности системы апатит— $MgO-SiO_2$

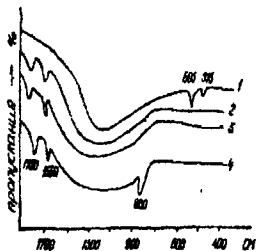


Рис 6 ИК-спектры застеклованных составов дуга $Ap-MgO-SiO_2$ 1— $t-4$, 2— $t-5$, 3— $t-6$, 4— $t-7$

На рис 3 приведены изотермы конца плавления (растекания), полученные при помощи высокотемпературного микроскопа МНО-2 фирмы “Карл Цейс Иена”. Температурный разрез диаграммы по лучу Ар - MgO SiO₂, представлен на рис. 4.

Сопоставлением экспериментальных данных, представленных на рис. 1,2,3,4, определена область расплавов наиболее технологичных с точки зрения максимума растворимости в продукте и удовлетворительной текучести, обеспечивающих максимальное содержание питательных веществ (P₂O₅ и MgO) в удобрении. Оптимальная область находится на пересечении лучей Ар - MgO SiO₂ и 50% Ар или при мольном соотношении основных окислов, соответствующем 9CaO 3P₂O₅ CaF₂ (9-10)MgO (9-10)SiO₂, что соответствует следующему составу ПФМУ: P₂O₅ - 21,12-22,33%; CaO - 27,09-30,09%; MgO - 18,87-19,92%; SiO₂ - 28,30-29,88%. На рис. 5 изображен фрагмент диаграммы плавкости Ар - MgO - SiO₂ Температуры плавления ликвидус определены по графикам зависимости вязкости от температуры для реальных расплавов из сырья Ковдорского месторождения.

Согласно зависимостям, приведенным на рис. 1,2,3,4, и 5, наиболее благоприятная область состава для получения ПФМУ в промышленных условиях ограничена содержанием компонентов (%): апатита - 45-58 (18,5-23,9 P₂O₅), оксида магния - 15-24, диоксида кремния - 22-35. ПФМУ, полученные в этой области, имеют вязкость от 0,1-0,3 Па·с, хорошо закаливается и стеклуется с получением мелких гранул

Технологически необходим некоторый перегрев расплава для обеспечения нормального выпуска через летку электротермической печи. На рис. 6 представлены ИК- спектры застеклованных составов луча Ар - MgO SiO₂. Из состава, соответствующего кривой 1, кристаллизуется апатит (605,575 см⁻¹). Составы, соответствующие лучам (2, 3, 4), не содержат кристаллической фазы. На ИК-спектрах ПФМУ в области стеклования обнаружены полосы поглощения 1550, 1670, 1730, 3450 см⁻¹, которые можно отнести к хемоадсорбированным группам CO₂, карбонильным и гидроксильным группам.

Сравнивая данные р.ф.а., лимонной растворимости и ИК-спектроскопии, можно сделать следующие выводы:

1. Наиболее ярко выраженными аморфными свойствами в системе синтетического Ар - MgO - SiO₂ обладают стекла, содержащие 50% Ар, лежащие на луче Ар - MgO SiO₂.

2. ПФМУ в области стеклования имеют 100%-ную лимонную растворимость, т.е. полностью растворимы P_2O_5 , MgO , CaO и SiO_2 .

3. Вне области стеклования наличие в стекле кристаллических фаз, таких, как апатит, кристобалит, форстерит, клиноэнстатит, уменьшают лимонную растворимость.

4. Рекомендуемая область получения ПФМУ в опытно-промышленных условиях ограничена содержанием компонентов (%): апатита - 45-58 (18,5-23,9 P_2O_5), оксида магния - 15-24, диоксида кремния - 22-35.

ПФМУ, полученные в этой области, имеют температуру плавления до $1380^\circ C$, расплав имеет вязкость до 0,1-0,3 Па·с, хорошо закаливается и стеклется с получением мелких гранул.

Оптимальный термический режим производства ПФМУ в большой степени зависит от величины вязкости образующегося расплава. Повышенная вязкость затрудняет процессы тепло- и массопереноса, отрицательно влияет на закалку - важную технологическую операцию производства ПФМУ. Расплавы с чрезмерно низкой вязкостью ускоряют и повышают износ футеровки плавильных агрегатов, обладая повышенной подвижностью, способствует спеканию в верхних слоях шихты.

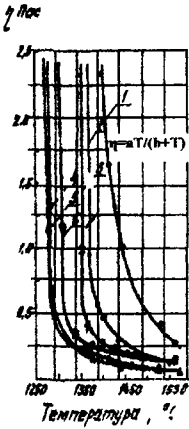
Изучение вязкости расплавов необходимо для определения оптимального состава шихты при производстве ПФМУ и в конечном итоге оптимального расхода энергозатрат на процесс. Кроме того, вязкость является важным физико-химическим свойством, исследование которого позволит получить сведения о строении получаемых расплавов и процессах, протекающих при производстве ПФМУ.

Вязкость исследуемых расплавов измеряли ротационным вискозиметром ЭВИ-72М. Температуру расплава замеряли вольфрамрений-вольфрамрениевой термопарой типа ВР 5/20.

Результаты определения вязкости расплавов ПФМУ различного состава приведены в виде политерм вязкости на рис. 7. Вид полученных кривых показывает, что исследованные расплавы, за исключением 1, относятся к числу "коротких", имеющих явно выраженный переход от жидкотекучего состояния к очень вязкому. Температура, отвечающая этому переходу, принимается за температуру плавкости. Выше этой температуры расплав переходит в жидкоподвижное состояние, ниже - кристаллизуется. Указанный характер зависимости вязкости от температуры связан, по-видимому, с на-

личием в расплаве слабо диссоциированных соединений, что отмечалось ранее при изучении физико-химических свойств фосфатно-силикатных расплавов. По мере роста соотношения MgO/SiO_2 в расплаве происходит перемещение вискозиметрических кривых в сторону уменьшения температур плавкости, связанное с увеличением относительного содержания катиономодификаторов в составе расплава. Однако, увеличение этого соотношения до величины 0,79-0,92 приводит к образованию в расплаве форстерита, что обуславливает повышение температур плавкости в области составов расплавов с указанным выше соотношением MgO/SiO_2 . Образование форстерита в данной области составов подтверждено методами рентгенофазового анализа.

По значениям температур, отвечающих вязкости расплава, равной 0,4 Па·с, построены зависимости жидкотекучего состояния расплава от температуры и соотношения MgO/SiO_2 (рис. 8). Область выше кривой 1 соответствует области жидкотекучего состояния расплавов. Кроме изокомы (линии равной вязкости), отвечающей значению вязкости 0,4 Па·с, для сравнения нанесена изокома 2, отвечающая значению вязкости 0,2 Па·с, которая характеризует капельножидкое состояние расплавов ПФМУ. Таким образом, результаты определения вязкостных характеристик расплавов ПФМУ различных составов показывают, что при увеличении в составе расплава соотношения MgO/SiO_2 от 0,39 до 0,67-0,79 значительно (на 200 °С) понижается температура появления расплава с достаточно низкой вязкостью. Увеличение соотношения MgO/SiO_2 свыше 0,79 приводит к некоторому росту температурной границы появления жидкотекучего состояния. Исходя из полученных вязкостно-температурных характеристик расплавов следует, что несмотря на пригодность всех изученных составов для получения плавящихся ПФМУ, наиболее оптимальный состав отвечает интервалу соотношения MgO/SiO_2 , равному 0,67-0,79, а состав, отвечающий соотношению $MgO/SiO_2 = 0,67$ и соответствующий мольному составу $9CaO \cdot 3PO_4 \cdot CaF_2 \cdot 10MgO \cdot 10SiO_2$, обладает минимальной вязкостью. Шихта данного состава позволяет получать ПФМУ при температуре порядка 1350 °С, что на 100-200 °С ниже необходимой температуры термообработки шихты других составов.

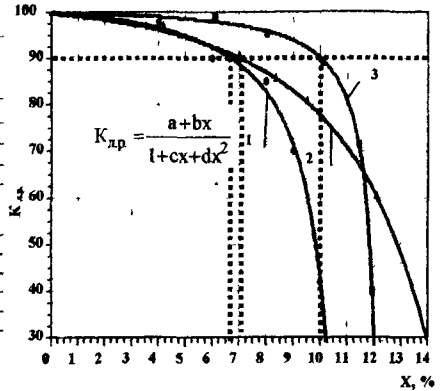


Химический состав расплавов плавильных фосфорно-магневых удобрений

№	a	b	Корр
1	0 063141123	-1362 6483	0,974
2	0 0077370574	-1360 2281	0,974
3	0 0069932569	1340 8043	0,992
4	00 13004767	-1295 7728	0,996
5	00 15210104	-1258 469	0,997
6	0 0070374907	-1271 4961	0,991

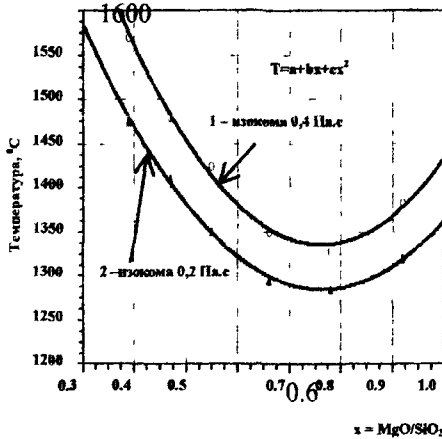
№	CaO	P ₂ O ₅	MgO	SiO ₂	MgO/SiO ₂
1	25,0	21,1	14,0	36,0	0,39
2	25,0	21,1	16,0	34,0	0,47
3	25,0	21,1	18,0	32,0	0,56
4	25,0	21,1	20,0	30,0	0,67
5	25,0	21,1	22,0	28,0	0,79
6	25,0	21,1	24,0	26,0	0,92

Рис 7 Зависимость вязкости расплавов от температуры



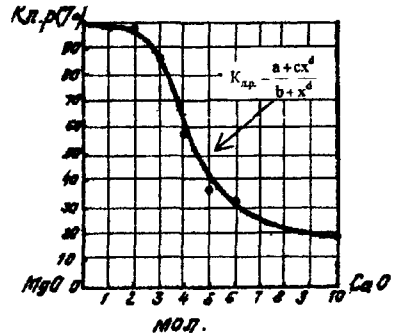
Примесь	a	b	c	d
1 CaO	100 14592	-9 5326156	-0 090426943	0 00019316097
2 Al ₂ O ₃	100 13703	-6 7240819	-0 062133681	0 00344578642
3 Fe ₂ O ₃	100 2174	-8 2153405	-0 081159079	0 00010153701

Рис 9 Влияние добавок в шихте на условность P₂O₅ в ИФМУ



№	a	b	c	Корр.
1	2339.1944	-2637.3924	1732.2588	0,99
2	2097.4143	-2136.5459	1396.2634	0,99

Рис 8 Зависимость жидкотекучести расплава от соотношения MgO/SiO₂ (масс д.)



a = 0,014198736 b = 0,00068591018
c = 98,998574 d = -5,321786
Коефф. корр. 0,998

Рис 10 Влияние эквивалентного замещения MgO на CaO в шихте состава 3Ca₃(PO₄)₂·CaF₂·10MgO·10SiO₂ на K_{лр}

Состав $9\text{CaO} \cdot 3\text{PO}_4 \cdot \text{CaF}_2 \cdot 10\text{MgO} \cdot 10\text{SiO}_2$ находится на луче Ар - MgO SiO₂ системы Ар - MgO - SiO₂. Поскольку природные фосфаты и отходы их переработки могут содержать доломит, кальциты, полевые шпаты, нефелин, магнетит и т.д., на следующем этапе изучалось влияние CaO, Al₂O₃, Fe₃O₄ на получение ПФМУ (рис. 9). Из рисунка следует, что, что добавка CaO, Al₂O₃ и Fe₃O₄ свыше 7, 9 и 10% соответственно ведет к снижению К л.р. На рис. 10 показана кривая зависимости К л.р. от эквимольного смещения MgO и CaO в шихте состава $9\text{CaO} \cdot 3\text{PO}_4 \cdot \text{CaF}_2 \cdot 10\text{MgO} \cdot 10\text{SiO}_2$. Если замещение MgO и CaO до 2,5 молекул (соответствует содержанию в продукте 14,6% MgO и 6-9% CaO) практически не отражается на величине К л.р., то последующее замещение ведет к резкому снижению К л.р.

Исследованиями строения полученных плавяных фосфатов двумя независимыми методами (ИК-спектроскопия, определение молекулярной массы криоскопией) установлено, что в ПФМУ кремний и фосфор входят в состав тетраэдров $\text{PO}_4^{3-} \cdot \text{SiO}_4^{4-}$, связанных с атомами металла (Ca, Mg) координационной связью.

Наиболее экологичным способом плавки шихты при получении ПФМУ является ее плавка в электропечах при пропускании тока через расплав (расплав ПФМУ является проводником второго рода), то был проведен цикл исследований по изучению зависимости удельного электросопротивления расплава ρ_s от температуры и химического состава шихты. Для температурной зависимости для шихты состава, близкого к оптимальному, получено соотношение $\rho_s = 0,1414 \cdot (T - 1320) + 0,0139$.

Влияние состава шихты на вязкость и электросопротивление расплава прослеживается до 1450 °С, при больших температурах значения вязкости и удельного электросопротивления всех исследованных образцов практически выравниваются.

Для реализации экологически чистого электротермического метода получения плавяных фосфатов необходимо было кроме установленных выше закономерностей выбрать наиболее приемлемый материал футеровки электропечи и рассчитать энергозатраты на процесс плавки шихты. Проблема с выбором футеровки связана с тем, что все испытанные ранее керамические огнеупорные материалы быстро разрушались химически активным расплавом. Поэтому было решено искать материал, не смачивающийся расплавом и позволяющий вести процесс плавки в гарнисажном режиме, то есть при образовании слоя затвердевшего расплава между футеровкой и

жидким расплавом. После соответствующего информационного поиска и предварительных экспериментов в качестве такого материала был выбран графит.

Поверхностное натяжение расплава и красной угол смачивания графита определялись по известному методу лежащей капли. С этой целью из образцов шихты на основе фосфатной руды были изготовлены спрессованные цилиндры с диаметром основания - 5 мм и высотой - 10 мм. Цилиндры с помощью алундовой трубки помещали в высокотемпературную печь над отшлифованной графитовой подложкой.

После расплавления образец выдавливался инертным газом из трубки на графитовую подложку, где и формировалась капля расплава. Температура в печи поддерживалась на уровне 1450 °С. Фотографирование капли осуществляли на пленку малой чувствительности, чем обеспечивалось отчетливое выявление очертания капли расплава на темном фоне отверстия. Далее, используя известную методику Попеля, производили обзор капель по фотографиям под микроскопом с использованием лимба для определения краевого угла смачивания θ . С ростом концентрации P_2O_5 в расплаве краевой угол смачивания графита расплавом уменьшается и, при содержании P_2O_5 в расплаве 23%, составляет 138,5°. Это значение краевого угла смачивания графита фосфатным расплавом сравнительно выше, чем, например, для карбонитрида бора ($\theta = 110-130^\circ$), но ниже, чем для других широко применяемых огнеупорных материалов. По результатам экспериментов вычислялась работа адгезии расплавов фосфорита к графиту. При возрастании концентрации P_2O_5 поверхностное натяжение расплава σ и работа адгезии W уменьшаются и при содержании P_2O_5 в расплаве, равном 20-25%, составляют 0,22-0,3 и 0,045-0,072 Дж/м² соответственно.

Слабая адгезия фосфатного расплава к графиту позволяет остановить свой выбор на графитированных электродах и прогнозировать их удельный расход на одну тонну производимого в печи расплава.

Расчет энергозатрат и разработка электротермических печей. Для расчета энергозатрат на плавку шихты и получение ПФМУ был рассмотрен баланс энергозатрат, который складывается из следующих основных составляющих: 1 Сушка шихты 2 Нагрев шихты до температуры плавления 3. Теплота плавления 4. Перегрев расплава (в пределах 50 - 200 °С) 5. Тепловые эффекты химических реакций и структурных переходов.

Расчет теплового баланса потребовал введения ряда упрощений. Так, теплоемкость в диапазоне жидкофазного перегрева принята как для кристаллической фазы, хотя известно, что теплоемкость в жидком состоянии обычно на 1-5% больше, чем в твердом.

Таблица 4

Расчет тепловых затрат на получение ПФМУ

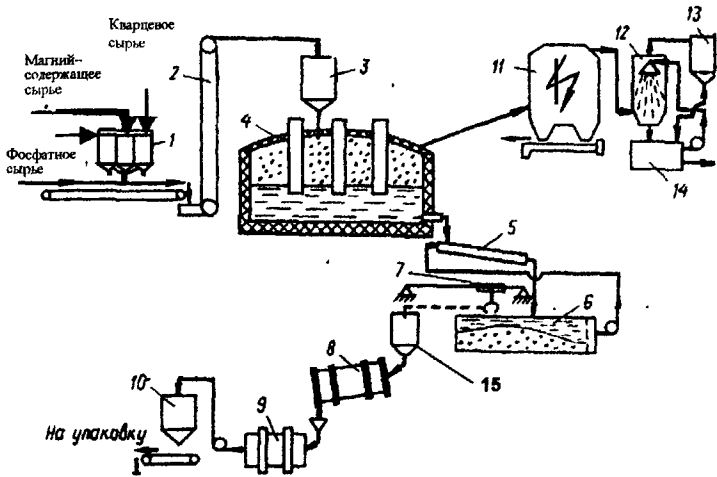
№ п/п	Состав шихты			Тепловые показатели		
	Фтор-апатит	MgO	SiO ₂	T _{грост} , °C	T _{вып} , °C	Полная теплота, кВт час/т
1	50	35	15	1540	1640	678,48
2	50	30	20	1420	1520	586,36
3	50	25	25	1300	1400	529,47
4	50	20	30	1255	1355	507,84
5	50	15	35	1310	1410	521,49
6	60	16	24	1365	1465	574,68
7	40	24	36	1257	1357	485,27

Учитывая, что доля энергии, затрачиваемой на перегрев расплава в общем балансе, не превышает 8-10%, то погрешность за счет принятия $c_{ж} = c_{кр}$ будет составлять доли процента.

Чтобы преодолеть сложности расчета при учете температуры фазовых переходов и химических взаимодействий, принята схема независимого протекания реакций: вначале нагрев до конечной температуры, затем плавление и химические реакции.

Поскольку тепловой эффект процесса зависит только от начального и конечного состояния системы, то такая схема допустима. Затраты энергии на получение ПФМУ из природных видов сырья - концентрата, кварцевого песка и магнезиальных добавок могут быть с незначительной погрешностью вычислены путем сведения системы к нескольким основным минералам (апатиту, форстериту, кварцу, доломиту, магнетиту и т.п.). Результаты расчета тепловых затрат на получение ПФМУ удобрений из чистых компонентов приведены в табл. 4.

Проведенные исследования позволили разработать рекомендации для конструирования промышленных электротермических печей различной мощности, которые были опробованы впоследствии в ходе опытных и опытно-промышленных исследований (табл. 5). На основании проведенных исследований была предложена технологическая схема производства ПФМУ для Ковдорского ГОКа (рис. 11).



1 - загрузочные бункеры, 2 - элеватор, 3 - промежуточный бункер, 4 - электротермическая печь, 5 - грануляционный желоб, 6 - гран-бассейн, 7 - тельфер, 8 - сушилка, 9 - мельница, 10 - силосная башня, 11 - электро-фильтр, 12 - абсорбер, 13 - брикеттоделатель, 14 - отстойники, 15 - обезжизняющий бункер

Рис 11. Технологическая схема производства ПФМУ

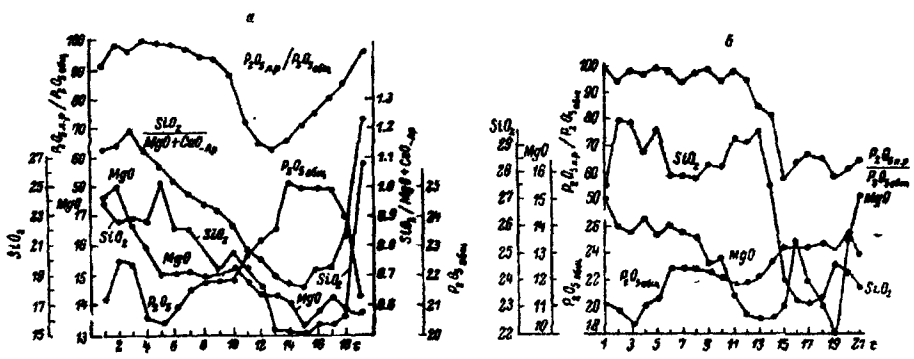


Рис 12. Влияние содержания основных компонентов (%) на степень превращения P_2O_5 в лимоноразрушающую форму (%) при получении ПФМУ в электротермической печи 190 (а) и 1200 (б) КВА при 1400—1450°C τ — время (ч)

Таблица 5

Технические характеристики электротермических печей для получения ПФМУ

Мощность печи, КВА	Местонахождение установки, производства	Производительность печи**, кг/ч	Энергозатраты на 1 т продукта, кВт ч
50	Отделение ВНИЭТО, г Истра	4/8	3500
190	Опытный цех ГИГХС, г Воскресенск	40/70	2100
500	Отделение ВНИЭТО, г Истра	250/380	1400
1200	Отделение ВНИЭТО, г Истра, Забайкальский апатитовый завод, Джамбулский Химпром	800/1200	900
2500	Ковдорский ГОК	1500/3000	850
12000*	ТЭО для Ковдорского и Селигдарского ГОКов,	8000/14000	750
16500*	Джамбулского Химпрома	15000/20000	700

* Перспективные разработки

** В числителе – среднее значение, в знаменателе – максимальная производительность

Экологические аспекты производства ПФМУ.

Как уже отмечалось, по своей сущности процесс получения ПФМУ не связан с образованием каких-либо твердых отходов.

Однако высокотемпературная переработка такой сложной композиции минералов

неизбежно связана с выделением пыли и газов, возможно соединений фтора и фосфора, углекислого газа. Кроме того, при закалке плава и превращении его в гранулированные удобрения неизбежно загрязнение воды.

Поэтому важнейшей задачей исследований являются экологические исследования возможного воздействия предлагаемой технологии на окружающую среду.

При лабораторных исследованиях этих процессов установлено, что при открытом зеркале плава ПФМУ выбросы фтора растут со временем, а также с увеличением в шихте содержания кварцита.

Изучение состава закалочной воды показало увеличение в ней содержания фтора и фосфора, а также увеличение pH от 6,5 до 10,2.

Поскольку лабораторные эксперименты не воспроизводили производственных условий, в частности, большого слоя шихты поверх расплава в электропечи, то исследования возможного воздействия процесса получения ПФМУ на воздушную и водную среду были продолжены в опытных и опытно-промышленных условиях на Ковдорском ГОКе.

Таблица 6

Состав газовой фазы на печи 2,5 МВА

Место отбора пробы	Наименование определений	ПДК, мг/м ³	Содержание в пробе, мг/м ³		
			min	max	средн
В зоне выпуска плава при плавке шихты, отг + 6,0	пыль	6,0	0,9	1,4	1,15
	HF	0,5	отс	отс	отс
	P ₂ O ₅	1,0	0,4	0,4	0,4
У бункера шихты при плавке шихты, отг + 10,8	пыль	6,0	2,6	3,2	2,9
	HF	0,5	-	-	0,14
	P ₂ O ₅	1,0	-	-	4,3

Как видно из табл. 6 и 7, в реальных условиях производства содержание нормируемых компонентов - пыли, соединений фтора и фосфора - не пре-

вышают ПДК и еще более снижаются при использовании пенного абсорбера.

Таблица 7

Состав газовой фазы на печи 1,2 МВА

Состав шихты, мас %			Содержание в газовой фазе мг/м ³			Количество выбросов, г/т шихты		Содержание в газовой фазе после пенного абсорбера, мг/м ³			
P ₂ O ₅	MgO	SiO ₂	F	P ₂ O ₅	CO	F	P ₂ O ₅	CO	F	P ₂ O ₅	CO
20,5	16,4	23,5	2,3	He обн	200	40,4	-	3510	0,2	-	40
20,5	16,4	23,5	0,12	-α-	-	2,1	-	-	-	-	-
20,5	16,4	23,5	0,26	«	-	4,6	-	-	0,03	-	-
20,0	16,5	25,2	1,64	-α-	210	28,9	-	3510	0,15	-	45
20,0	16,5	25,2	0,44	-α-	-	7,7	-	-	0,04	-	-
20,0	16,5	25,2	1,3	-α-	-	22,8	-	-	0,1	-	-
20,0	16,5	25,2	0,55	-α-	-	9,7	-	-	0,04	-	-

Это объясняется изолирующим действием слоя шихты поверх расплава ПФМУ, который поглощает выделяющиеся из расплава ком-

поненты. в результате между расплавом и шихтой устанавливается динамическое равновесие в течение всего процесса. За все время опытных и опытно-промышленных испытаний выбросов нормируемых компонентов в атмосферу не наблюдалось.

Исследования состава оборотной закалочной воды (табл. 8, 9) Согласно приведенным данным, содержание P₂O₅, CaO, MgO, SiO₂ в воде по мере увеличения числа оборотов меняется незначительно. Наблюдается более быстрое изменение содержания фтора, но количество его остается на уровне концентраций, соответствующих растворимости фторидов кальция и магния в водных или слабощелочных растворах.

Сопоставление данных лабораторных исследований и опытных работ показывает, что при проведении опытных плавов в закалочной воде содержание фтора и особенно фосфора ниже ПДК

Таблица 8

Химический состав оборотной воды при производстве ПФМУ

№ серии опытов	Масса закаленного плава, кг/т воды	Температура воды, °С	Содержание в воде, мг/л				
			F	P ₂ O ₅	CaO	MgO	SiO ₂
I	87	25	9,3	3,3	25,2	-	7,0
	155	35	19,9	0,8	25,2	-	5,0
	200	38	16,4	0,8	14,0	-	4,0
	260	40	12,4	0,7	22,4	-	4,0
	340	45	15,2	0,4	25,2	-	4,0
	410	47	15,0	0,4	25,2	-	3,0
II	490	50	23,0	0,3	28,0	-	4,0
	190	39	34,2	-	78,4	42,0	-
	380	46	39,9	-	69,0	41,6	-
	550	57	47,0	-	70,1	44,0	-
III	810	80	47,5	-	70,1	44,0	-
	25	22	31,6	1,6	69	51	-
	49	22	31,6	2,7	71	51	-
	73	25	32,8	1,3	69	49	-

Установлено, что это связано с различной продолжительностью контакта воды с удобрением. При использовании закалочной воды в обороте во время контакта с удобрением происходит ее нейтрализация и очистка.

Примеси осаждаются с удобрением и выводятся из процесса. Малорастворимые соединения будут также осажаться из раствора при его охлаждении в градирнях или брызгальных бассейнах.

Таблица 9

Изменение pH закалочной воды

Время контакта, мин	0	1	2	5	15	30	60	150	270	330	900
pH	6,5	3,95	3,9	4,7	6,45	8,7	9,6	10,1	10,2	10,2	10,2

В соответствии с выводами в технологической

схеме производства ПФМУ разработаны конкретные рекомендации по проведению операции заковки плава. Согласно приведенным в табл. 9 данным, содержание P₂O₅, CaO, MgO, SiO₂ в воде по мере увеличения числа оборотов меняется незначительно. Наблюдается более быстрое изменение содержания фтора, но количество его остается на уровне концентраций, соответствующих растворимости фторидов кальция и магния в водных или слабощелочных растворах. Сопоставление данных лабораторных исследований и опытных испытаний показывает, что при проведении опытных плавок в закалочной воде содержание фтора и особенно фосфора ниже. Установлено, что это связано с различной продолжительностью контакта воды с удобрением. При использовании закалочной воды в обороте во время контакта с удобрением происходит ее нейтрализация и очистка. Примеси осаждаются с удобрением и выводятся из процесса. Ма-

лорастворимые соединения будут также осаждаться из раствора при его охлаждении в градирнях или брызгальных бассейнах. В соответствии с выводами в технологической схеме производства ПФМУ разработаны конкретные рекомендации по проведению операции закалки.

Опытные и опытно-промышленные работы. Была проведена серия балансовых испытаний процесса получения ПФМУ на печи 1200 КВА в Истринском отделении ВНИЭТО и на печи 190 КВА в опытном цехе ГИГХС (г. Воскресенск). На описанных выше установках обрабатывали технологию получения ПФМУ из сырья Ковдорского месторождения. Шихту составляли из апатитового концентрата (P_2O_5 - 38,5 %, CaO - 51,8 %, MgO - 1,7 %, SiO_2 - 0,2 %, F_2 - 0,9 %), отходов апатитовой флотации (P_2O_5 - 4,5 %, CaO - 14,3 %, MgO - 25,6 %, SiO_2 - 26,1 %), магнитной сепарации (P_2O_5 - 8,0 %, CaO - 19,6 %, MgO - 22,4 %, SiO_2 - 22,2 %) с незначительной дошихтовкой кварцита (SiO_2 - 96,7 %). Обычно экспериментальные работы проводили на небольших печах мощностью 190 КВА, а затем перходили на более мощные печи. В период испытаний печь работала устойчиво с технологическими показателями: температура расплава ПФМУ на выпуске - 1400-1440 °С, расход электродов составлял 5-7 кг/т, производительность печи - 40-80 кг/ч, напряжение на электроде 42,0 В, сила тока на электроде 1200—2500 А.

Из рис. 12, а следует, что при содержании в шихте SiO_2 менее 20-22 % происходит резкое снижение растворимости P_2O_5 в 2 %-ном растворе лимонной кислоты. На рис. 12, б представлены данные по влиянию содержания основных компонентов на степень превращения P_2O_5 в лимоннорастворимую форму при получении ПФМУ в электротермической печи 1200 КВА. Из рис. 12, б видно, что при увеличении содержания P_2O_5 в ПФМУ свыше 24 % и содержания SiO_2 ниже 22 % происходит резкое снижение растворимости P_2O_5 в 2 %-ном растворе лимонной кислоты. При наработке продукта в количестве 60 т производился анализ отобранных во время испытаний проб отходящих газов из печи на содержание CO_2 , CO , F_2 , P_2O_5 и др., который показал, что F_2 и P_2O_5 в них практически отсутствуют. В процессе испытаний была наработана крупная партия ПФМУ. Отобранные для анализа пробы обладали после сушки хорошими физическими свойствами. Продукт не комковался и был негигроскопичен. Содержание P_2O_5 в нем составляло 19,7-24,0 %, MgO - 15-19,8 %. Растворимость полученного ПФМУ в 2%-ном

растворе лимонной кислоты и в нейтральном растворе цитрата аммония равнялась 95-99%

В период проведения испытаний были получены данные по оптимизации и возможной автоматизации процесса, определены пути реализации промышленной технологии ПФМУ. Была выявлена возможность разработки электротермических печей для получения ПФМУ мощностью печных трансформаторов 12000-16500 КВА

Проведенные испытания подтвердили пригодность шихты, составленной из апатитового концентрата и отходов обогащения апатит-магнетитовых руд.

Дальнейшие исследования были сосредоточены на изыскании методов утилизации отходов флотационных продуктов, направляемых в настоящее время в отвалы. Была разработана схема с получением наряду с апатитовым концентратом дополнительно ФМК путем дофлотации пенного продукта контрольной флотации и промежуточного продукта перечистки. Схема была проверена в полупромышленном масштабе при обогащении текущих отходов МОФ на опытной обогатительной фабрике Ковдорского ГОКа и складированных отходов МОФ на опытной обогатительной фабрике Горного института КНЦ г. Апатиты. Результаты промышленных испытаний подтвердили возможности осуществления на АБОФ Ковдорского ГОКа схемы обогащения с получением апатитового концентрата с содержанием свыше 36 % P_2O_5 и фосфагно-магнезиального концентрата с содержанием не менее 23 % P_2O_5 .

Для выдерживания в соответствии с ТУ 113-12/128-03 требуемого соотношения массовой доли основных компонентов ПФМУ необходимо поддерживать стабильное по химическому составу питание передела электроплавки. Это достигается шихтовкой основного составляющего – апатитового или фосфатно-магнезиального концентрата с флюсующими добавками для обеспечения требуемого содержания основных компонентов. Для получения форстеритовой добавки из отходов обогащения АБОФ в режиме обратной флотации форстерита с увеличением в пенный продукт карбонатов на опытной обогатительной фабрике Ковдорского ГОКа была выделена форстеритовая добавка с массовой долей MgO свыше 30 %. Высокие показатели обогащения удалось получить в режиме прямой флотации форстерита с депрессией карбонатов модификаторами полимерного типа на основе лигносульфатов.

В процессе испытаний было наработано 600 т ПФМУ, которые отправлены на агрохимические испытания. Часть ПФМУ направлена в торговлю для изучения спроса населения. Было наработано и реализовано около 6 – 7 тысяч тонн ПФМУ.

Таблица 10

Калькуляция себестоимости 1 т ПФМУ на Ковдорском
ГОКе (USD, 1992 г.)

Наименование показателей	Кол-во	Сумма
Годовой объем производства ПФМУ тыс т	600	-
То же на 100 % P ₂ O ₅	120	-
1 Сырье и материалы		
- фосфорно-магнийевый конц., в пересчете на твердое, т	4,30	50
- форстритовая добавка, в пересчете на твердое, т	0,38	10
- кварцевая добавка, т	0,53	2
- сода кальцинированная, т	0,033	1,5
- электроды графитовые	0,0125	15
Итого по п. 1	-	68,5
2 Топливо (мазут), т	0,175	17,5
3 Электроэнергия, тыс кВт ч	4,8	192,0
Вода оборотная чистого цикла, м ³	150	4,5
Вода оборотная грязного цикла, м ³	60	9,0
Вода оборотная для вакуум-насосов	10	1,2
Пар технологический ГКал	0,145	1,2
Сжатый воздух, тыс м ³	0,350	5,1
Итого по п. 3	-	230,4
4 Зарплата основная и дополнительная	-	13,8
Начисления на зарплату	-	-
Итого по п. 4	-	13,8
5 Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования	-	4,5
То же, с учетом корректировки	-	5,0
6 Цеховые расходы	-	1,5
7 Цеховая себестоимость	-	324
8 Общезаводские расходы	-	0,5
9 Внепроизводственные расходы	-	0,2
10 Полная себестоимость 1 т ПФМУ на 100 % P ₂ O ₅	-	325,4
11 Полная себестоимость 1 т ПФМУ в натуре	-	65,08

Разработка ТЭО

На основании проведенных экспериментов было разработано ТЭО строительства промышленного предприятия по производству ПФМУ на Ковдорском ГОКе при переработке лежалых хвостов 1-го поля хвостохранилища, хвостов флотации АБОФ, маложелезистых апатит-силикатных руд. Расчет себестоимости ПФМУ приведен в

табл. 10 в пересчете на доллары США. Финальная себестоимость составляет 65,08 USD за тонну (на 20 % P₂O₅, 15 % MgO) при мировых ценах на аналогичные удобрения из высококачественного сырья 70-80 USD (на 20 % P₂O₅, 15 % MgO). Таким образом, несмотря на переработку отходов, а не качественных концентратов, производство ПФМУ на Ковдорском ГОКе оказывается экономически выгодным. Использование ПФМУ в сравнении с фосфорными удобрениями дает прирост урожая на 20 % на супесчаных и дерново-подзолистых почвах, за счет действия MgO и дополнительного эффекта находящегося в нем CaO и SiO₂. При внесении 1 млн т ПФМУ будет получено дополнительно 1,2 млн т зерна, что эквивалентно экономическому эффекту 240 млн. долларов.

Одновременно выполнено ТЭО строительства производства ПФМУ на Селигдарском ГОКе и Джамбульском ПО «Химпром».

На Селигдарском ГОКе планировалось перерабатывать апатитовые концентраты в шихте с Игналинскими дунитами, содержащими оксид магния. На Джамбульском ПО «Химпром» переработку отходов производства мелочи фосфорсодержащих отходов с каустическим магнезитом Саткинского месторождения.

Переработка апатито-франколитовых руд и отходов. Особой разновидностью руд Ковдорского массива являются апатито-франколитовые (штаффелитовые) руды, которые наряду с апатитом содержат еще один фосфатный минерал - франколит. По составу это фторкарбонатапатит $\text{Ca}_{10-n/2}(\text{PO}_4)_6-n(\text{CO}_3)_n\text{F}_2$, где n - число атомов фосфора, замещенных углеродом. Апатито-франколитовые руды характеризуются повышенным содержанием тонкодисперсных и глинистых минералов - монтмориллонита, каолинита, вермикулита и других. В отличие от эксплуатируемых апатито-магнетитовых руд в этих рудах содержится меньше оксидов железа. В отечественной промышленной практике обогащением апатито-франколитовых руд не занимались. При проведении опытов использовали три характерные для Ковдорского месторождения разновидности руды: - рыхлую апатит-франколит-вермикулитового состава, плотную апатито-франколитового состава и среднюю по месторождению. В качестве магнезисодержащей добавки использовали встречающиеся в большом количестве в месторождении оливиниты, представляющие собой однородные темно-серого цвета или почти черные породы с массивной структурой. В качестве фосфорсодержащей добавки использовали ковдорский апатитовый концентрат. Шихту для проведения лабораторных и укрупненных экспериментов готовили из расчета получения ПФМУ с 20% P_2O_5 и 13-17% MgO . Добавка оливинита во всех случаях составляла 10-30%. Укрупненные испытания подтвердили правильность найденных в лабораторных условиях составов ПФМУ. Полученные ПФМУ (серо-зеленого цвета после сушки) обладали хорошими физическими свойствами; содержание P_2O_5 в нем составляло 19,7-20,9%; MgO - 14,4-16,2 % Растворимость ПФМУ в 2%-ном растворе лимонной кислоты равнялась 94-99%.

Из результатов лабораторных и укрупненных экспериментов следует, что апатито-франколитовые руды Ковдорского массива пригодны для переработки на ПФМУ с добавкой местных оливинитов и Ковдорского апатито-

вого концентрата, что позволяет рекомендовать их в качестве сырья для производства ПФМУ в промышленном масштабе.

Агрохимические исследования. Результаты вегетационных и полевых опытов Геосети НИУИФ-ВИУА показали, что тонкоразмолотое плавное фосфорно-магниевое удобрение, полученное из различного фосфатного сырья, при основном внесении является эффективным удобрением, перспективным прежде всего на почвах, слабо обеспеченных магнием. Установлено, что одна тонна ПФМУ равноценна одной тонне суперфосфата из кольского апатитового концентрата в сумме с 1 тонной эпсомита (сульфат магния). Кроме того, тонна ПФМУ равноценна 0,6 тонны извести, что делает это удобрение особенно эффективным на кислых почвах. В полевых и вегетационных опытах не установлено существенных различий в действии ПФМУ, полученных из апатитов и фосфоритов разных отечественных месторождений: Ковдорского, Ошурковского, Селигдарского, Каратауского, Кингисеппского, Вятско-Камского и Егорьевского.

Проведенные опыты с овощными и цветочными культурами (огурцами, томатами, редисом, горохом и астрами) показали возможность эффективного использования плавного фосфорно-магниевого фосфата (порошковидная форма) в качестве удобрения для основного внесения под приусадебные культуры. По действию на урожай этих культур ПФМУ было равноценно стандартной форме - двойному суперфосфату, внесенному в сочетании с сульфатом магния.

На основании результатов лабораторных, вегетационных и полевых испытаний дано агрохимическое обоснование целесообразности определения питательной ценности плавных фосфатов по растворимости их в 2%-ной лимонной кислоте.

Установлено, что ПФМУ неприхотливо в хранении, не вымывается дождевыми и паводковыми водами, что повышает их экологическую ценность. Механизм усвоения растениями компонентов ПФМУ иной, чем при использовании концентрированных фосфорных удобрений, что определяется установленным ранее строением ПФМУ, представленным полиформами фосфора и кремния. В результате коэффициент использования питательных веществ значительно увеличивается, и растения извлекают их из удобрения по мере надобности.

Внедрение технологии только на Ковдорском ГОКе (рис. 13) позволит сократить по сравнению с кислотной схемой твердые отходы с 11,04 до 5,5 млн. т и получить более чем на 2 млн. тонн зерна больше, чем при использовании концентрированных удобрений, исключив при этом добычу и внесение в почву почти 2 млн. т известняка.

Кроме исследований переработки отходов основного объекта – Ковдорского ГОКа, проводились лабораторные и укрупненные исследования переработки на плавленные фосфаты руд и отходов других месторождений. Например, удалось получить ПФМУ не из апатитового сырья, а из желваковых фосфоритов Егорьевского месторождения. Готовый ПФМУ (черный после сушки) обладал хорошими физическими свойствами; содержание P_2O_5 в нем составляло 19,3-21,6 %, MgO - 9-15,2 %. Растворимость ПФМУ в 2%-ном растворе лимонной кислоты и в нейтральном растворе цитрата аммония равнялась 90-97%. Результаты лабораторных и укрупненных исследований показали, что желваковые фосфориты Егорьевского месторождения пригодны для электротермического получения ПФМУ и позволили рекомендовать это сырье для производства удобрений в промышленном масштабе.

Расширение ассортимента плавленных фосфатов. Существенной частью работы являлось изучение возможности получения электротермическим методом не только ПФМУ, но и плавленных фосфатов с другим набором агрохимически полезных компонентов. Так, были выполнены исследования электротермического метода переработки фосфатного сырья на плавленные кальциево-натриевые фосфаты (плавленный ренаний - фосфат), выполнены лабораторные исследования и проведена серия плавов на опытной электротермической печи мощностью печного трансформатора 190 КВА, созданной специально для отработки процесса получения плавленных фосфатов институтом ВНИЭТО. В процессе исследований была осуществлена проверка плавкости шихты различных составов. Определены вязкость расплава и электропроводность шихты и расплава. Установлены процент выноса пыли, возгонки P_2O_5 , Na_2O и F_2 , расход электродов, стойкость футеровки и т. д. Были изучены свойства готового продукта - растворимость в 2 %-ной лимонной кислоте и аммиачном растворе цитрата аммония. Исследования и укрупненные испытания проводили на базе Ошурковского апатитового и Кингисеппского фосфоритного концентратов. В результате показано, что плавленные кальциево-натриевые фосфаты могут быть получены из высококарбонатных концентратов и фосфатного сырья, не пригодного для

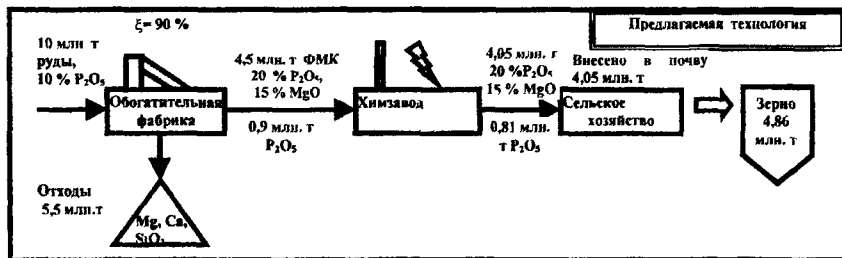
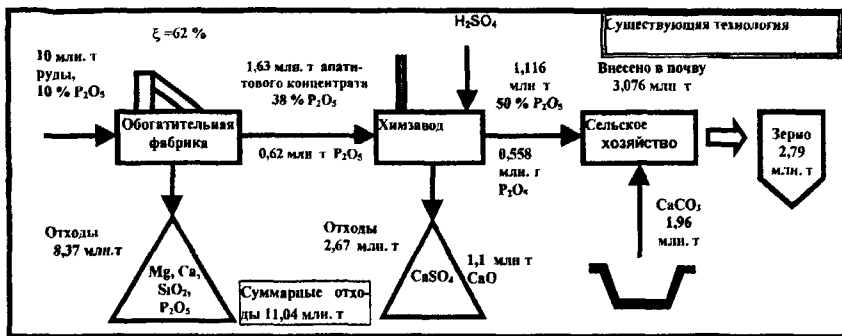


Рис 13 Ресурсосбережение и экологические преимущества технологии термической переработки на ОАО «Ковдорской ГОК»

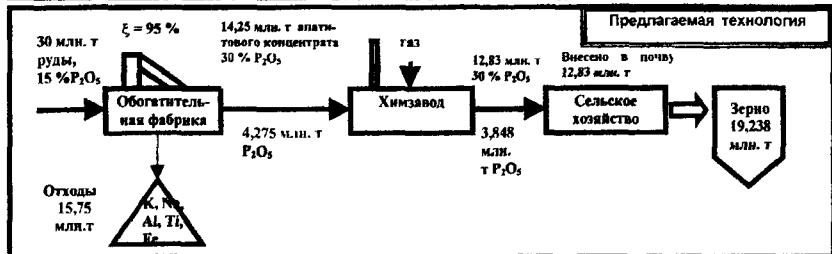
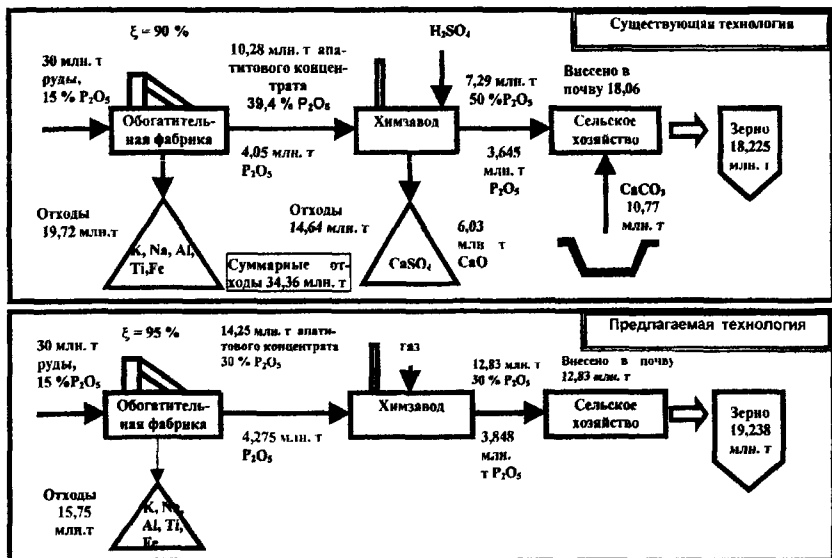


Рис 14 Ресурсосбережение и экологические преимущества технологии термической переработки на апатит-нефелиновых рудах ОАО «Апатит»

переработки кислотными методами и методами спекания. Проведенные исследования показали принципиальную возможность получения плавяных кальциево-натриевых фосфатов (плавяный ренаний-фосфат) электротермическим методом, и это направление представляется перспективным в развитии производства фосфорных удобрений. Следует отметить, что в качестве щелочных добавок в дальнейшем могут быть использованы различные содовые отходы, гидроксид натрия, крепкие щелочные и силикатно-натриевые отходы.

Также были выполнены лабораторные исследования и опытные работы с целью изучения возможности получения плавяных кальциево-калиевых фосфатов из апатитового концентрата Ошурковского месторождения, содержащего, % (масс.): P_2O_5 - 37,2; CaO - 49,4; MgO - 0,6; CO_2 - 2,2; SiO_2 - 0,8 и F - 2,9, поташа (ГОСТ 10690 -73-98 % K_2CO_3 , влажность до 18 %) и прокаленного кварцевого песка с содержанием 96,7 % SiO_2 .

Особенностью плавяных кальциево-калиевых фосфатов является высокая кристаллизационная способность фосфатного вещества из расплава. Ни в одном из изученных составов гомогенное стекло получить не удалось, хотя сам расплав находился в состоянии, близком к гомогенному. Продукты представляют смесь кристаллической фазы типа ренанита и рентгено-аморфной стеклофазы. Выбранные оптимальные составы шихт прошли длительные испытания в электропечи 190 КВА. Результаты проведенных укрупненных испытаний показали, что процесс получения плавяного кальциево-калиевого фосфата протекал устойчиво и в целом незначительно отличался от процесса получения плавяных кальциево-натриевых фосфатов. Нарботанная партия фосфорно-калийного удобрения содержала 40-45 % питательных веществ, растворимых в цитрате аммония. Анализ отходящих газов над печью и на рабочем месте показал, что возгонки аэрозолей K_2O , P_2O_5 и фтора практически не происходит, хотя в лабораторных исследованиях степень возгонки K_2O достигала 11-15%. Содержание щелочных аэрозолей, определенное по методу улавливания стеклянным фильтром над печью, не превышало предельно допустимых концентраций. Таким образом, результаты проведенных исследований показали возможность получения электротермическим методом не только плавяных фосфорно-магневых удобрений и кальциево-натриевых фосфатов, но и плавяных кальциево-калиевых фосфатов, являющихся ценными удобрениями.

Исследовался процесс получения плавленных сульфат-магниевого фосфатов электротермическим методом. Результаты испытаний показали принципиальную технологическую возможность получения плавленных сульфат-магниевого фосфатов в электротермической печи. Шихта плавится с образованием подвижного расплава, выпуск которого осуществляется при температуре 1200 — 1300 °С. Наблюдается частичная диссоциация, но в меньшей степени, чем в лабораторном процессе в открытых тиглях. Оксиды серы частично поглощаются холодным слоем шихты. Газовые выделения в основном состоят из диоксида серы, поэтому их можно эффективно улавливать с получением серной кислоты. Готовый продукт - плавленный сульфат-магниевого фосфат - имеет высокую степень растворимости в 2 %-ном растворе лимонной кислоты и обладает хорошими физическими свойствами.

Таким образом, лабораторные и крупнотоннажные исследования показали возможность получения плавленных сульфат-магниевого фосфатов в электротермических печах по технологии, существенно не отличающейся от технологии производства плавленных фосфорно-магниевого удобрений.

Переработка апатит-нефелиновых руд и отходов на удобрительные термофосфаты. Изучался также один из путей перевода предприятий с выпуска кормового трикальцийфосфата на выпуск удобрительных термофосфатов на базе бедных апатит-нефелиновых руд Хибинского месторождения и отходов обогащения ОАО «Апатит». Были проведены эксперименты по получению удобрительных термофосфатов различных составов из ковдорского и кольского апатитовых концентратов с добавками нефелинового концентрата. Согласно рентгенофазовому анализу образцов, при гидротермической переработке при 1400 °С взаимодействие апатита с содой, поташом и кремнеземом приводит к образованию соединений переменного фазового состава типа $m\text{CaO}n(\text{Na}_2\text{O K}_2\text{O})\text{-P}_2\text{O}_5$. В случае фторапатита в основном образуется соединение $2\text{CaO Na}_2\text{O P}_2\text{O}_5(\text{CaNaPO}_4)$, а при использовании трикальцийфосфата и фторгидроксилапатита - соединение $2,4\text{CaO}0,6\text{Na}_2\text{O P}_2\text{O}_5[\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5]$ (Андо). Агрохимические испытания проведенные в ДАОС НИУИФ, полученных образцов удобрительных термических фосфатов показали, что по эффективности они соответствуют действию двойного суперфосфата. Таким образом, внедрение технологического процесса по переработке бедных апатит-нефелиновых руд Хибинского месторождения и отходов ОАО «Апатит» на удобрительный термофосфат на ряде предприятий отрасли даст возможность использовать ранее не-

используемое сырье, улучшить экологическую обстановку и поставлять сельскому хозяйству эффективное фосфорное удобрение. Внедрение технологии на ОАО «Апатит» (рис 14) позволит сократить по сравнению с кислотной схемой твердые отходы с 34,36 до 15,75 млн. т и получить более чем на 1 млн. тонн зерна больше, чем при использовании концентрированных удобрений, исключив при этом добычу и внесение в почву почти 11 млн. т известняка

Производство комплексных минеральных удобрений пролонгированного действия. Самостоятельным, но практически эффективным направлением являлись разработка и производство комплексных минеральных удобрений-палочек и стержней по оригинальной технологии, защищенной патентом РФ. Метод производства комплексных удобрений-палочек основан на результатах разработок ПФМУ и удобрительного термофосфата, с последующей доводочной обработкой полученной сырьевой смеси специальными технологическими приемами. Область применения выпускаемых в ассортименте удобрений-палочек: для подкормки всех видов комнатных, балконных и террасных цветов, садово-огородных, овощных и ягодных культур, комнатных и оранжерейных декоративных растений и деревьев. Благодаря особым формам связи питательных веществ в удобрении обеспечивается постепенная дозированная подкормка растений в течение длительного периода времени, без опасности их передозировки

Заключение

В результате выполненных теоретических, экспериментальных исследований, опытных и опытно-промышленных работ решена научная проблема переработки лежалых отходов производства и запасов труднообогатимых фосфатных руд путем создания ресурсосберегающих экологически щадящих термохимических технологий, имеющая важное народнохозяйственное значение. Созданы научные основы новых экологически щадящих технологий и осуществлено их внедрение.

Основные результаты и выводы, полученные лично автором:

1. Существующие традиционные кислотные схемы переработки фосфатного сырья на водорастворимые концентрированные удобрения нацелены на извлечение из недр и концентратов одного полезного элемента для сельхозпроизводителей - фосфора (P_2O_5), оставляя значительную часть P_2O_5 и другие полезные компоненты в отвалах и хвостохранилищах, что приво-

дит к образованию большого количества твердых и жидких отходов, а также сопровождается большим количеством газовых выбросов. Кроме того, неиспользованными остаются большие ресурсы бедного и труднообогатимого фосфатного сырья. Альтернативой кислотным методам являются ресурсосберегающие экологически щадящие термохимические методы переработки сырья на термические фосфаты: плавленные фосфорно-магниевого удобрения, плавленные кальциево-натриевые, кальциево-капиевые, сульфат-магниевого фосфаты и удобрительные термофосфаты. При их производстве исключается образование твердых и жидких отходов и значительно сокращается объем газовых выбросов.

2. Выявлено оптимальное соотношение компонентов в шихте для получения ПФМУ со степенью усвоения основных компонентов растениями не менее 90%, соответствующее мольному соотношению основных окислов: $9\text{CaO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaF}_2 \cdot (9-10)\text{MgO} \cdot (9-10)\text{SiO}_2$ и удельным затратам электроэнергии на переработку 500-625 кВт/т. При этом установлено, что на качество удобрений не влияют добавки CaO до 7%, Al_2O_3 до 9%, Fe_3O_4 до 10%; расплавы экологически приемлемого ПФМУ на базе отходов производства и труднообогатительного фосфатного сырья относятся к "коротким" расплавам и проводникам второго рода, характеризующимся резким снижением вязкости в узком диапазоне температур и плавным изменением электросопротивления; рациональные технологические параметры процесса получения ПФМУ: температура расплава шихты 1350-1400 °С; удельное сопротивление 1,5-2,0 Ом см; температура кристаллизации расплава ПФМУ - 1310-1340 °С.

3. Для сырья и отходов Ковдорского ГОКа выполнен полный цикл лабораторных, опытных и опытно-промышленных исследований, а также ТЭО промышленного производства для переработки текущих и лежалых хвостов. Установлено, что для повышения извлечения фосфора на стадии обогащения целесообразно выпускать два вида апатитовых концентратов - концентрат, содержащий 36-38% P_2O_5 , и апатит-магнезиальный концентрат, содержащий 23% P_2O_5 и 13% MgO , при этом извлечение апатита увеличивается на стадии обогащения с 62 до 80%; первый концентрат целесообразно направлять на химическую, а второй - на термическую переработку. Кроме того, доказано, что труднообогатимые апатито-франколитовые руды Ковдорского массива также пригодны для переработки на ПФМУ с добавкой местных оливинитов и Ковдорского апатитового концентрата, что расширя-

ет возможности предлагаемой ресурсосберегающей экологически щадящей технологии на данном месторождении.

4. Определены электрические и конструктивные параметры на создание новых электротермических печей мощностью 12 и 16,5 МВА для промышленного производства ПФМУ при обеспечения требований охраны окружающей среды. Показано, что для создания надежного гарнисажного режима футеровки плавильных агрегатов, обеспечивающего долговечность технологического оборудования и экономического преимущества технологии, необходимо применение графитизированных блоков, обладающих высокой теплопроводностью. Установлено, что при электротермической технологии работа печи должна осуществляться под слоем шихты с использованием замкнутого водооборота, что исключает загрязнение водной и воздушной среды.

5. Опробованы в опытном и опытно-промышленном масштабе и подготовлены технические предложения по внедрению новой ресурсосберегающей экологически щадящей термохимической технологии производства ПФМУ из сырья и отходов Ошурковского, Каратауского, Кингисеппского, Вятско-Камского и Егорьевского месторождений.

6. На примере сырья Ошурковского и Кингисеппского месторождений установлена возможность получения плавящихся кальциево-натриевых и кальциево-калиевых (плавящийся ренаний-фосфат) фосфатов электротермическим методом. При этом процесс получения плавящихся кальциево-натриевых фосфатов и плавящихся кальциево-калиевых протекает в субликвидусной зоне диаграммы состояния, образующийся расплав является гетерогенным, а в качестве щелочных добавок могут быть использованы различные содовые и калийные отходы: гидроксид натрия и калия, крепкие щелочные и силикатно-натриевые и калиевые отходы.

7. Для забалансовых апатит-нефелиновых руд Хибинского месторождения и техногенных отходов ОАО "Апатит" предложена технология получения гидротермическим методом удобрительных термофосфатов с высоким содержанием растворимого P_2O_5 . Выданы рекомендации по безотходной переработке апатит-нефелиновых руд и концентратов на ПО "Фосфаты", наработана и реализована опытная партия высококачественного удобрительного термофосфата.

8. На основании агрохимических исследований полученных удобрений на различных типах почв установлено, что одна тонна ПФМУ равноценна

одной тонне суперфосфата из кольского апатитового концентрата в сумме с одной тонной эпсомита (сульфат магния). Кроме того, одна тонна ПФМУ равноценна 0,6 тонны извести, что делает это удобрение особенно эффективным на кислых почвах. В полевых и вегетационных опытах не установлено существенных различий в действии ПФМУ, полученных из лежалых отходов производства, а также апатитов и фосфоритов различных отечественных месторождений, что доказывает наличие существенной базы сбыта продукции предлагаемой ресурсосберегающей экологически щадящей технологии независимо от конкретного объекта ее реализации.

9. Использование ПФМУ в сравнении с фосфорными удобрениями дает прирост урожая на 20% на супесчаных и дерново-подзолистых почвах за счет действия MgO и дополнительного эффекта CaO и SiO_2 . При внесении 1 млн. т ПФМУ будет получено дополнительно 1,2 млн. т зерна, что эквивалентно экономическому эффекту - 240 млн. долларов.

10. С использованием результатов разработки ПФМУ и удобрительного термофосфата разработана технология и освоено производство комплексных минеральных удобрений-палочек (стержней): "Флоретта-1", "Флоретта-2", "Ареола", "Азалия", "Виктория", "Овощное", "Комби", "Розалий", "Сатистерра", "Каскад". Реализованы миллионные партии удобрений этого вида.

Разработанные термохимические методы переработки горно-химического сырья и лежалых отходов позволяют рационально использовать минерально-сырьевые ресурсы страны за счет увеличения извлечения полезных компонентов на стадии горно-обогажительного передела на 90-95% от руды, что уменьшит количество отходов обогащения на 10-40 %; исключения полностью отходов химического передела – фосфогипса и огромных объемов пылегазовых выбросов; уменьшения или полного отказа со временем от известкования кислых почв сельскохозяйственных угодий (40 млн. га), что равноценно внесению в почву 10-20 млн. т известковых мелиорантов в год, т.е. закрытию известковых карьеров, уменьшению геозкологической нагрузки почти вдвое.

Содержание диссертационной работы отражено в приведенных ниже трудах автора:

- 1 Перспективы использования отходов горно-обогатительных производств и балансовых руд для производства фосфатных продуктов – Труды ГИГХСа, вып 60. – М., 1983, с.95-103 (Соавторы: Рябов Ю.В., Тимченко А.И., Ли Тхя Сир).
2. Получение плавяных кальциево-магневых фосфатов из сырья Ковдорского ГОКа. – Химическая промышленность, 1983, № 10, с 602-604 (Соавторы: Кожевников А.О., Тимченко А.И. Рябов Ю.В., Дятлов В.И.).
- 3 Получение плавяных кальциево-магневых фосфатов из сырья Егорьевского месторождения "Химическая промышленность" 1984, № 9, с 26-28 (Соавторы: Подхалюзин В.С., Рябов Ю.В., Кожевников А.О., Драчев Б.В., Кайтмазов В.А., Тюменев М.С.).
4. Термохимические способы обогащения и переработки бедных руд и отходов горнохимического предприятия. Обзорная информация "Торно-химическая промышленность" – М., НИИТЭХИМ, 1985, 41 с (Соавторы: Рябов Ю.В., Подхалюзин В.С., Делицын Л.М. и др.).
5. Электротермический метод переработки фосфатного сырья на плавяные кальциево-натриевые фосфаты – Химическая промышленность, 1985, № 2, с.29-30 (Соавторы: Подхалюзин В.С., Рябов Ю.В., Ашрапов Ш.Ш., Кожевников А.О., Драчев Б.В., Бербаев Д.Г.).
6. Исследование процесса получения плавяных кальциево-калиевых фосфатов – Химическая промышленность, 1985, № 10, с.20-21 (Соавторы: Подхалюзин В.С., Драчев Б.В.)
- 7 О влиянии диоксида кремния на процесс получения плавяных кальциево-магневых фосфатов электротермическим методом. – Журнал прикладной химии, 1986, № 6, с 1670-1675 (Соавторы: Подхалюзин В.С., Ашрапов Ш.Ш., Шиловсков В.С.).
- 8 Плавяный кальциево-магневый фосфат - сложное фосфорно-магневое удобрение. – Химическая промышленность, 1986, № 2, с.23-25 (Соавторы: Рябов Ю.В., Драчев Б.В., Серегин В.П.).
- 9 Исследование процесса получения плавяных сульфатмагневых фосфатов электротермическим методом – Химическая промышленность, 1986, № 10, с.22-25 (Соавторы: Подхалюзин В.С.).
- 10 О влиянии оксида магния и диоксида кремния на процесс получения плавяных фосфорно-магневых удобрений – Труды ГИГХСа, вып 69, М., 1986, с 61-68 (Соавторы: Подхалюзин В.С., Ашрапов Ш.Ш., Зубкова Г.В.).
- 11 Исследование процесса стеклования и раскристаллизации стеклопродукта плавяных фосфорно-магневых удобрений. – Труды ГИГХСа, вып. 69, М., 1986, с 53-60 (Соавторы: Подхалюзин В.С., Драчев Б.В.).
- 12 Переработка апатито-франколитовых руд Ковдорского массива на плавяные кальциево-магневые фосфаты. – Химическая промышленность, 1987, № 3, с 23-25 (Соавторы: Осетрова Л.М., Подхалюзин В.С.).
- 13 Испытания электротермической установки по производству плавяных фосфатов на опытной обогатительной фабрике Забайкальского апатитового завода. – Химическая промышленность, 1987, № 10, с 59 (Соавторы: Дятлов В.И., Смирнов Ю.М., Ашрапов Ш.Ш., Мизиченко В.Ф., Подхалюзин В.С.)
14. ПФМУ - фосфорно-магневое удобрение – Химия в сельском хозяйстве, 1987, № 2, с.73-74.
15. Исследование вязкости расплавов плавяных кальциево-магневых фосфатов. – Журнал прикладной химии, 1987, № 7, с 1635-1637 (Соавторы: Ашрапов Ш.Ш., Азиев Р.Г.).

- 16 Перевод предприятий, выпускающих кормовой трикальцийфосфат на удобри-тельные фосфаты. – Химическая промышленность, 1988, № 12, с 18-21
17. Экспериментальное исследование процесса получения плавяных фосфорно-магние-вых удобрений – Труды ГИХСа, вып 79, М., 1989, с 58-66 (Соавторы. Ашрапов Ш.Ш., Азиев Р.Г., Батанова А.М., Зубкова Т.В., Николина Е.С.)
- 18 Исследование состава газовой фазы и закалочной воды в технологии плавяных фосфорно-магние-вых удобрений – Труды ГИХСа, вып. 79, М., 1989, с 67-75 (Соавторы. Ашрапов Ш Ш, Громов П.Б., Лебедева Л.П., Лагунова Л.Ф)
- 19 Масс-спектрометрическое исследование взаимодействия углерода графитизиро-ванных элементов электрической печи с фосфатно-магние-вым расплавом – Труды ГИХСа, вып 79, М., 1989, с 76-80 (Соавторы Петрова С.Н.)
- 20 Исследование строения плавяных фосфорно-магние-вых удобрений – Труды ГИХСа, вып 79, М., 1989, с.87-89 (Соавторы: Виленский В И, Леденева Г З)
21. Production of unique P-fertilizers from low-grade phosphate ores and beneficiation plant tailings. 8-th Congress "CHEMISTRY IN AGRICULTURE" AGRICHEM-90, INCHEBA, Nitra, June 26-28, 1990, CZSSR, Производство нетрадиционных P-удобрений из низкосортных фосфатных руд и хвостов обогащения – Тезисы доклада и доклад на 8-м Конгрессе "Химия в сельском хозяйстве" Агрохим-90, ИНХЕБА, Нитра, ЧССР, 26-28 июня 1990 г
- 22 Изотопный состав углерода как критерий контроля технологических процессов переработки фосфатных руд. – Тезисы доклада XII Всесоюзного симпозиума по ста-бильным изотопам в геохимии. АН СССР, Ма, 1989, с 313-314 (Соавторы Вдовиченко Г.Н., Петрова С.Н., Мамчур Г.П.)
23. Способ дефосфорации легированных сталей А.с. № 415313 от 18 10 1973 года (Соавторы Кудрин В А., Сидоренко М Ф, Морозов А.С., Чехомов О М, Хасин Г.А., Филатов С.К., Хмелев А С, Чувагин Н.С., Малиновский Е.И.)
24. Шлакообразующая смесь А.с. № 531860 от 22.06.1976 г. (Соавторы: Сидоренко М.Ф., Смирнов Н.А.)
25. Способ получения экстракционной фосфорной кислоты. А.с № 789390 от 21 08 1980 г. (Соавторы: Новосельцев В И, Костыльков И Г, Миронов А Н, Ключников А Д, Жижин В.В., Карпов В.Ф Урсина Г.В)
26. Способ получения обесфторенных фосфатов А.с. № 881092 от 14 06 1981 г (Со-авторы. Карпов В.Ф., Урсина Г.В., Костыльков И Г, Микитенко Е.М.)
27. Способ гранулирования фосфогипса. А.с № 943213 от 16.03.1982 г (Соавторы: Костыльков И.Г., Носов В.Н., Рогачев О В, Жижин В В, Карпов В Ф. Урсина Г В)
28. Способ переработки сульфата кальция. А.с № 965994 от 15.06 1982 га (Соавторы Костыльков И Г, Носов В Н., Жижин В В, Урсина Г.В)
29. Способ получения плавяных гранулированных фосфатных удобрений А.с № 1048666 от 15 06.1983 г (Соавторы: Дятлов В И, Рябов Ю В, Костыльков И Г., Тимчен-ко А И, Попов А Н, Пельц Б.Б, Бербаев Д.Г., Мелентьев Б.Н)
- 30 Способ получения плавяных фосфорных удобрений. А.с № 1102196 от 7 03 1984 г. (Соавторы: Дятлов В И, Рябов Ю.В, Тимченко А И, Попов А.Н, Сапов Ю.Н, Сыр-кин Л.Н., Осетрова Л.М, Прошок А.П.)
- 31 Способ получения фосфорного удобрения А.с № 1341921 от 1 06.1987 г (Соав-торы: Подхалозин В.С, Ашрапов Ш Ш, Леденева Г З, Рябов Ю В, Драчев Б.В.)
- 32 Развитие производства термофосфатов – путь к рациональному использованию сырья и улучшению экологии – «Горный информационно-аналитический бюллетень», 2003, № 10, с. 17-20.
33. Экологический соперник суперфосфата. – «Экология и промышленность России», 2003, №11, с. 13 – 16.

25-20

РНБ Русский фонд

2006-4

16624

Подписано в печ. 23.03.2004 г. Формат 60 * 90/16. Тираж 100.

Заказ № 623

Объем 2,25 п.л.

Отпечатано в типографии МГГУ, Ленинский пр., д. 6

23 1 2004