

**УДК 621.745.34:66.099.20****З.У. УАЛИЕВА, аспирант**

Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева, г. Алматы, Казахстан

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБЖИГА ШИХТЫ СПЛАВА ФОСФИДОВ ЖЕЛЕЗА С СОДОЙ С ЦЕЛЬЮ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ФОСФОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

В данной статье рассматривается процесс обжига шихты сплава электротермии с содой. Термографирование гранул шихты сплава с содой проведено на установке с программным регулятором температуры ПРТ-1000м и низкочастотным термографическим регистратором НТР-70.

**фосфорное производство, отходы, утилизация, фосфиды железа, сода, термографический анализ, кристаллооптический анализ, рентгенофазовый анализ**

Деятельность предприятий фосфорного производства приводит к образованию значительного количества отходов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду. В связи с этим необходимо повышение эффективности производства не только посредством усовершенствования существующих процессов получения фосфорных соединений, но и за счет рационального использования отходов [1–3].

Известно [1–3], что на тонну готовой продукции фосфора при электротермическом производстве образуется 0,2 т сплава фосфидов железа с содержанием 15–28 % фосфора, в связи с чем большое значение приобрели исследования, направленные на обезвреживание отходов с целью снижения негативного воздействия предприятия на окружающую среду, в частности, разработка экологически чистой технологии переработки сплавов фосфидов железа (обжиг сплава фосфидов с содой) с получением ортофосфата натрия, антикоррозионных покрытий. Испытания фосфатных порошков показали возможность получения фосфатных покрытий, не уступающих и даже (по отдельным физико-химическим свойствам – адгезия, плотность, прочность на изгиб и др.) превосходящих цинковые покрытия.

Из вышеизложенного следует, что переработка вредных отходов (сплава фосфидов железа) с получением

фосфорных солей и неорганических материалов является актуальной задачей.

В данной работе взаимодействие фосфида железа ( $Fe_2P$  – основное соединение сплава электротермии) с содой изучили методами планирования термографического эксперимента, дифференциального-термического, кристаллооптического и рентгенофазового анализа.

Термографирование гранул шихты сплава с содой проведено на установке с программным регулятором температуры ПРТ-1000м и низкочастотным термографическим регистратором НТР-70. Линейный нагрев-охлаждение проб проводили по заданной программе со скоростями 2,5; 5; 10; 20; 40 град/мин. Термоблок установки преобразован применительно к изучению окисления гранулированного материала в условиях газодинамики стабильного слоя, когда теплоноситель (он же окисляющий агент) фильтруется через слой материала. Был изготовлен термоблок с двумя сквозными патронами и патрубками. Его устанавливали на решетки в специальном металлическом кожухе. В два патрона (тигли) загружали исследуемый материал и гранулы эталонного вещества ( $ZnO$ ). Воздух, подаваемый под решетку через патрубки навстречу друг другу, фильтровался через слой гранул и участвовал в окислительном про-



цессе. Температуру в слое контролировали платино-платинородиевой термопарой.

Кристаллооптический анализ порошкообразных продуктов проводился на большом исследовательском микроскопе Nu и поляризационном микроскопе МИН-8 иммерсионным методом. Коэффициенты светопреломления минералов замерялись с помощью иммерсионных жидкостей, проверенных на рефрактометре ИРФ-22.

Физико-химические исследования выполнены с использованием сплава  $\text{Fe}_n\text{P}_m$ , содержащего повышенное количество марганца. Состав пробы, массовая доля, %: P – 23,40; Fe – 62,8; Mn – 8,70; Al – 0,40; V – 0,20; Cr – 0,19; Si – 0,14; Pb – 0,05. В составе соды – 99,0 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Рентгенофазовый анализ показывает, что основной фазой в пробах является фосфид железа  $\text{Fe}_2\text{P}$  (табл. 1). Термограмма, полученная при оптимальных условиях обжига, характеризуется четырьмя экзотермическими эффектами, первый из которых ( $280^\circ\text{C}$ ) обусловлен выделением тепла при нагревании связующего. Термографическое изучение термообработки сплава электротермии проводилось по матрице планирования шестифакторного эксперимента на пяти уровнях (табл. 2).

**Таблица 1 – Межплоскостные расстояния для сплава  $\text{Fe}_n\text{P}_m$ , фосфida железа и ферромарганца**

| Сплав электротермии |       | $\text{Fe}_2\text{P}$ |      | $\text{FeMn}_4$ |       |
|---------------------|-------|-----------------------|------|-----------------|-------|
| Проба               |       | I                     | d/n  | I               | d/n   |
| I                   | d/n   |                       |      |                 |       |
| 69                  | 2,594 | 50                    | 2,72 | –               | –     |
| 21                  | 2,413 | 50                    | 2,54 | –               | –     |
| 29                  | 2,301 | –                     | –    | –               | –     |
| 89                  | 2,130 | 100                   | 2,24 | –               | –     |
| 59                  | 2,051 | 60                    | 2,04 | –               | –     |
| 50                  | 1,960 | –                     | –    | 100             | 1,990 |
| 100                 | 1,932 | 100                   | 1,91 | –               | –     |
| 59                  | 1,787 | –                     | –    | 100             | 1,890 |
| 22                  | 1,721 | –                     | –    | –               | –     |
| 11                  | 1,644 | –                     | –    | –               | –     |
| 21                  | 1,601 | –                     | –    | 40              | 1,740 |
| 29                  | 1,597 | 100                   | 1,69 | –               | –     |
| 29                  | 1,473 | 100                   | 1,67 | 100             | 1,680 |
| –                   | –     | –                     | –    | 30              | 1,550 |

**Таблица 2 – Уровни изучаемых факторов**

| Фактор  | Уровень |      |      |      |      |
|---|---------|------|------|------|------|
|   | 1       | 2    | 3    | 4    | 5    |
| $X_1$ – скорость нагрева, $^\circ\text{C}/\text{мин}$ | 2,5     | 5    | 10   | 20   | 40   |
| $X_2$ – скорость воздуха, м/сек                       | 0,02    | 0,07 | 0,12 | 0,15 | 0,19 |
| $X_3$ – размер гранул, мм                             | 2       | 6    | 10   | 14   | 18   |
| $X_4$ – содовый модуль, %                             | 0,7     | 0,8  | 0,9  | 1,0  | 1,1  |
| $X_5$ – содержание связующего, %                      | 0       | 0,75 | 1,5  | 2,25 | 3,0  |
| $X_6$ – тонина помола, мм                             | 0,03    | 0,08 | 0,13 | 0,18 | 0,23 |

Частные зависимости степени окисления (Y) фосфора от отдельных факторов описываются уравнениями

$$Y_1 = 77,79 - 0,218 \cdot x_1 ; \quad (1)$$

$$Y_2 = 61,72 + \frac{1305,68}{7,6 \cdot 10^{-2} \cdot x_2} - \frac{21624,03}{7,6 \cdot 10^{-2} \cdot x_2} ; \quad (2)$$

$$Y_3 = 70,70 + 0,026 \cdot x_3 ; \quad (3)$$

$$Y_4 = \frac{x_4}{(3,75 - 5,75 \cdot x_4 + 3,25 \cdot x_4^2) \cdot 10^{-2}} ; \quad (4)$$

$$Y_5 = 74,09 + 3,17 \lg x_5 - 0,95 \lg^2 x_5 ; \quad (5)$$

$$Y_6 = 52,27 + \frac{3,15}{x_6} - \frac{2,73 \cdot 10^{-2}}{x_6^2} . \quad (6)$$

Обобщенное многофакторное уравнение, учитывающее влияние изучаемых факторов на степень окисления фосфора, имеет вид:

$$y_{\text{об}} = \frac{Y_1 \cdot Y_2 \cdots Y_n}{G^{n-1}} , \quad (7)$$

где G – генеральное среднее, %; n – число факторов.

Обобщенное уравнение после подстановки частных зависимостей принимает вид:

$$Y_{\infty} = \frac{1}{71,0^6} \left[ \begin{array}{l} (77,79 - 0,218 \cdot x_1) \cdot \left( 61,72 + \frac{1305,68}{7,6 \cdot 10^{-2} \cdot x_2} \right) \cdot \\ \cdot (70,70 + 0,026 \cdot x_3) \cdot \\ \cdot \left( \frac{x_4}{(3,75 - 5,75 \cdot x_4 + 3,25 \cdot x_4^2) \cdot 10^{-2}} \right) \cdot \\ \cdot (74,09 + 3,17 \lg x_5 - 0,95 \lg^2 x_5) \cdot \\ \cdot \left( 52,27 + \frac{3,15}{x_6} - \frac{2,73 \cdot 10^{-2}}{x_6^2} \right) \end{array} \right] \pm 5,74 \% . \quad (8)$$

Анализ частных зависимостей показал, что наиболее сильно влияют на степень окисления фосфора скорость газового потока ( $X_2$ ), содовый модуль ( $X_4$ ), содержание связующего ( $X_5$ ), тонина помола ( $X_6$ ).

Увеличение скорости воздуха влияет недостаточно: степень окисления фосфора достигает максимума при расходе 0,7 м/сек и затем снижается. Это указывает на значительную роль внешнедиффузационного процесса. По мере накопления продуктов реакции степень реагирования снижается. С увеличением содового модуля улучшается полнота реагирования и возрастает степень окис-

ления фосфора. Введение в процессе гранулирования связующего улучшает контакт частиц и способствует более полному реагированию компонентов твердофазной смеси – степень окисления возрастает. Увеличение крупности помола создает возрастающее сопротивление диффузионным процессам и приводит к уменьшению степени окисления фосфора. По уравнению (8) рассчитаны оптимальные условия окислительного обжига гранулированного сплава фосфида железа с содой в процессе термографирования: скорость нагрева – 10 град/мин; скорость воздуха – 0,11 м/сек; размер гранул – 10–12 мм; содовый модуль – 1,0–1,1; содержание связующего – 1,5–2,5 %; тонина помола – 0,1–0,13 мм. Степень окисления фосфора – 98,7 %.

Исходная шихта состоит из неправильных угловатых обломков фосфида железа и мелких неправильных зерен или скоплений тонкодисперсного строения соды. С повышением температуры резкого изменения габитуса кристаллов не происходит. При температурах 282–560 °C фосфид железа, сода и новообразования фосфата натрия представлены дисперсными неправильными зернами, размеры которых не превышают единиц и первых десятков микрометров. Можно полагать, что повышение температуры обжига сопровождается дезинтеграцией частиц исходных веществ и с увеличением поверхности реагирующих твердых фаз условия взаимодействия несколько улучшаются. При температурах 400–580 °C в продуктах реакции еще присутствует сода в виде редких неправильных зерен, загрязненных бурьми или красновато-бурыми окислами железа. При стехиометрическом содержании соды последняя реагирует полностью и в продуктах обжига не обнаруживается. В этом случае отсутствует и феррит натрия. При более высоких температурах – 580–600 °C – попадаются единичные зерна фосфата железа. Крайне малое содержание фосфата железа, по-видимому, обусловлено низкой скоростью реакции его образования. Процесс окисления фосфида железа протекает неравномерно и захваты-

вает отдельные, преимущественно краевые участки зерен. Это приводит к образованию оторочек фосфата натрия вокруг зерен фосфида железа, препятствующих его дальнейшему окислению. В наиболее полно прореагировавших участках наблюдаются сростки кристаллов тринатрийфосфата, в которых фосфид железа отмечается в виде мелких точечных реликтовых включений или тонкой сыпи. Процессу окисления фосфида железа в значительной степени способствует наличие мелких пор и трещин в его обломках.

## ВЫВОДЫ

Исследования конечных продуктов обжига фосфида железа с содой показали, что в отдельных матричных опытах могут образоваться фазы, несколько отличающиеся по оптическим свойствам, отвечающим, по-видимому, различным модификациям одного и того же соединения, что указывает на полноту реагирования в твердофазной смеси с образованием конечных продуктов – тринатрийфосфата и гематита. Эти результаты могут быть существенными при разработке промышленной технологии утилизации отходов фосфорного производства.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Протополов А.В. Энергосберегающие технологии переработки феррофосфора / А.В. Протополов. – Алматы : Китап палатасы, 2001. – 120 с.
2. Патрушев Д.А. Термоподготовка фосфоритов / Д.А. Патрушев, А.В. Смородинников // В кн.: Элементарный фосфор и продукты его переработки. – Л. : Химия, 1990. – Вып. XIX. – С. 27–32.
3. Химическая и термическая подготовка фосфатного сырья для электротермии / [Бержанов Д.С., Джусипбеков У.Ж., Казова А.М., Турлыгазиев С.]. – Алматы : Гылым, 1997. – 175 с.

*Поступила в редакцию 06.06.2008*

У наданій статті розглядається процес випалювання шихти сплаву електротермії із содою. Термографування гранул шихти сплаву із содою проведено на установці з програмним регулятором температури ПРТ-1000м і низькочастотним термографічним registrатором НТР-70.

The article considers process of charge roasting of electro-thermics alloy with soda. Thermographic process of charge granules of alloy with soda is performed on the installation with program temperature regulator PRT-1000m and low-frequency thermographic registrar NTR-70.