

**АКТУАЛЬНОСТЬ ПЕРЕРАБОТКИ
ОТХОДОВ ФОСФОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА
(СПЛАВА ЭЛЕКТРОТЕРМИИ)
С ПОЛУЧЕНИЕМ АНТИКОРРОЗИЙНЫХ ПОКРЫТИЙ**

З. У. Уалиева, А. С. Нуркеев, к.т.н.

Казахский национальный технический университет
им. К. И. Сатпаева

Фосфор өндірісінің (электротермия қорпасы) қалдықтарын антикоррозиялы* ұнтақтар ала отырып өңдеудің кеңестен қарастырылған. Түйінді сөздер: фосфор өндірісі, антикоррозиялы ұнтақтар.

The actuality of processing of phosphorus production waste with obtaining of corrosion-resistant powders is considered.

Key words: phosphorus production, corrosion-resistant powders.

Развитие фосфорной промышленности обуславливает возникновение многочисленных проблем, связанных с повышением эффективности производств, за счет рационального использования и обезвреживания отходов, усовершенствованием существующих процессов получения фосфорных соединений и вопросами рационального использования техногенного сырья.

В процессе электротермического производства элементарного фосфора образуется значительное количество отходов, которые по агрегатному состоянию можно классифицировать как твердые, газообразные, пастообразные, жидкие и др. [1]. Большое значение приобрели исследования, направленные на максимальное использование фосфатного сырья и обезвреживание отходов.

Известно, что образование сплава фосфидов при электротермическом производстве фосфора влечет за собой потерю товарного продукта, так как на 1 т готовой продукции образуется 0,2 т сплава FeP_m с содержанием фосфора 15-28%. В перспективе масштабы электротермического производства возрастут, и уже сейчас наблюдается тенденция накопления избыточного сплава фосфидов. Это

объясняется тем, что темпы накопления отходов опережают потребность черной металлургии в фосфидах железа. Поэтому вопросы переработки сплавов фосфидов приобретают значительную актуальность [2].

ПКО ТОО «Казфосфат» осуществляет переработку минерального сырья фосфоритов бассейна Каратау с получением желтого фосфора и его производных (термическая фосфорная кислота, триполифосфат натрия). В результате переработки сырья образуется один из отходов фосфорного производства - сплав электротермии, который сливается через летки в ковш, затем - на разливочную машину и направляется на площадку временного складирования. На площадке фосфид железа сортируется, складывается по маркам насыпью высотой не более 2 м. Участок для временного складирования фосфида железа представляет собой прямоугольную площадку с твердым покрытием, площадью 13200 м². Ежемесячно выпуск сплава электротермии составляет около 450 т, соответственно в год 5400 т. Отгрузка сплава потребителям в месяц составляет 300 т, на складе ежегодно будет образовываться излишек (1800 т). Для ликвидации проблемы накопления избыточного фосфида железа на площадках предлагается переработка отходов с получением порошков для антикоррозионных покрытий.

Гранулированный сплав $Fe P$ обжигают с содой в шахтной печи и спек используют в качестве фосфатного порошка для нанесения с помощью распыляющей горелки на металлическую поверхность. Плавывы готовили по следующей методике: к навеске фосфорсодержащего материала добавляли реагент. Полученную смесь тщательно перемешивали и нагревали в муфельной печи до плавления. Плавывыдерживали при температуре плавления 1 ч, затем выливали на металлическую пластину. Остывший плав размалывали и просеивали через сито 0,1 мм [3].

Основная операция разрабатываемого шахтного способа переработки сплавов фосфидов железа - окислительное спекание гранулированного сплава фосфидов железа с содой. Наиболее высокая степень окисления достигается при температурах 720-740 °С и составляет 96-98 % (таблица).

Кривая распределения температур по высоте печи указывает на следующее (рисунок): зона сушки и подогрева имеет достаточно широкий интервал, зона обжига ограничена довольно строго. Последнее свидетельствует о больших скоростях протекания реакций окисления и спекания, существенной роли экзотермических реакций. Технологические испытания показали, что достаточно широкий предел

зоны сушки и подогрева позволил устойчиво поддерживать технологический режим, так как имелась возможность изменения уровня за-сыпки без нарушения нормального хода печи.

Показатели процесса обжига гранулированной шихты сплава с содой

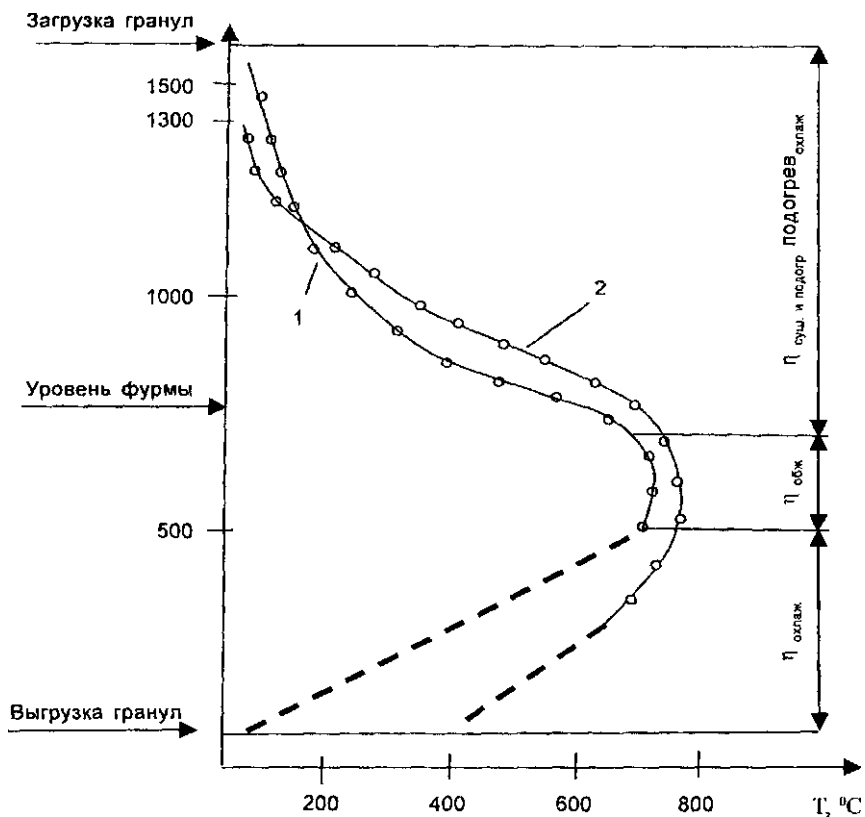
№ опыта	Максимально заданная температура, С°	Содержание в спеке, %				Степень окисления фосфора, %
		P_2O_5 общ	P_2O_5 вод	Fe	Naр	
1	720	22,21	20,06	22,00	29,92	90,30
2	726	23,07	21,90	21,97	28,83	94,93
3	735	23,10	21,30	23,10	28,68	93,07
4	740	22,41	21,50	21,87	27,78	95,05
5	750	23,07	22,20	22,82	29,80	96,22
6	760	24,17	23,76	22,71	29,72	98,38
7	766	25,20	24,47	23,70	28,06	97,10
8	770	24,36	23,40	21,37	29,70	96,01
9	780	22,20	20,70	21,89	27,70	93,24
10	790	22,70	20,80	21,90	28,90	91,62
11	796	23,10	21,42	21,70	29,70	92,72
12	800	23,10	21,50	21,97	27,87	93,07

Действительно, колебания температуры в пределах 720-780 °С незначительно влияют на показатели процесса.

При повышенной температуре зоны обжига (780-800 °С) гранулы опрарялись и спекались в гроздь. При оптимальной температуре обжига (720-740 °С) оплавления не наблюдали, гранулы на поверхности и изломе были равномерного бурого цвета.

Образование фаз при обжиге в шахтной печи происходит в той же последовательности, что и на лабораторной установке. Спек состоит в основном из фосфатного соединения, рентгеновские данные которого отвечают тринатрийфосфату и смеси некристаллической и кристаллической разности гематита. С повышением продолжительности обжига наблюдается накопление кристаллического гематита и незначительного количества магнетита.

При избытке соды обнаруживается некоторое количество магнетита и некоторое количество α -феррита натрия. Конечные продукты обжига представлены α -гематитом, тринатрийфосфатом и частично α -ферритом натрия [4].



Распределение температур по высоте шахты при заданной максимальной температуре 800 °С: 1 - обжиг фосфорита; 2 - обжиг шихты

Продукты взаимодействия сплава FeP_m с содой в окислительной атмосфере изучали разнообразными методами (физико-химического анализа): термогравиметрического, рентгенофазового, кристаллооптического, ИК-спектроскопии,

Кристаллооптический анализ порошкообразных продуктов проводили на большом исследовательском микроскопе Nu и поляризационном микроскопе МИН-8 иммерсионным методом. Коэффициен-

ты светопреломления минералов измеряли с помощью иммерсионных жидкостей, проверенных на рефрактометре ИРФ-22.

Рентгенофазовый анализ проводили на установке ДРОН-1 методом порошка с медным антикатодом, «,-излучение, отфильтрованное Ni-фильтром. Интенсивность отражений оценивали по десятибалльной шкале.

Инфракрасные спектры поглощения записаны с помощью спектрофотометра UR-20 в области от 400 до 4000 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток, спрессованных с бромистым калием.

Термографирование гранул сплава электротермии с содой проведено на установке, состоящей из программного регулятора температуры ПРТ-1000 м, линейный нагрев-охлаждение образцов производится по заданной программе с определенными скоростями (2,5; 5; 10; 20; 40 град/мин).

Выполнение анализов позволило выявить наиболее вероятные реакции и обосновать образование продуктов реакции. При избытке кислорода конечными продуктами спекания будут гематит, углекислый газ и фосфаты натрия, преимущественно ортофосфат. Марганец будет находиться в трехвалентном состоянии. Изучена температура возгорания гранулированного некондиционного фосфида Fe_nP_m с содой с применением метода планирования экспериментов, что показало снижение температуры возгорания в условиях газодинамики подвижного слоя шихты от 512 до 440 °С и возрастание интенсивности обжига.

Исследования по использованию сплава для получения антикоррозионных порошков показали перспективность применения его в качестве исходного материала. По разработанной технологии измельченный сплав шихтуют с добавками, гранулируют, обжигают в шахтной печи непрерывного действия. Спек измельчают и полученные фосфатные порошки наносят на стальные конструкции методом газопламенного напыления [5].

Испытания показали, что антикоррозионные покрытия по качеству несколько раз превосходят цинковые. Стоимость фосфатного покрытия в 4 раза дешевле, соответственно 260 и 1040 тенге/м².

Состав спека, %: $Pp^{щ} \sim 24,5-25,6$; $Pp^{щ} - 23,5-24,8$; $Гe_{общ} - 27,6-28,8$; $Na p - 30-31$.

Очевидно, что для использования спека в качестве исходного материала для антикоррозионных покрытий необходимо не только снизить температуру плавления, но и, что весьма важно, уменьшить до минимума содержание водорастворимого пентаоксида фосфора.

Известно, что химически устойчивые фосфатные покрытия содержат двух- и трехзамещенные фосфаты железа и цинка.

Для перевода тринатрийфосфата, содержащегося в опеке, в фосфат цинка добавляли к спеку металлический цинк в смеси с азотнокислыми солями. Последние использовали для понижения температуры плавления спека.

Полученные плавы наиболее полно отвечают требованиям, предъявляемым к антикоррозионным порошкам, и могут быть рекомендованы к использованию. В результате возможно получение фосфатных покрытий, не уступающих, а по отдельным физико-химическим свойствам (адгезия, плотность, прочность на изгиб и др.) превосходящих цинковые покрытия.

В процессе испытания выявлен довольно низкий коэффициент использования спека (17-20 %) при напылении, что обусловлено физическими свойствами порошков (твердостью и тугоплавкостью). Потери при напылении составили до 50 % и больше. Устранить указанные недостатки возможно при получении стекловидных фосфатных покрытий, имеющих сравнительно низкую температуру плавления. Представлен материал по изучению составов исходных порошков для антикоррозионных покрытий. Композиции получали методом эмпирического подбора легкоплавких добавок (реагентов), которые способствовали бы снижению температуры плавления фосфатных порошков без снижения их химической стойкости.

Установлено, что добавка к сплаву FeP легкоплавких металлов Li , Zn , Pb , Sn , а также солей NaF , $Na_2B_4O_7$ (Nh^{IV}) B_5O_{10} , BPO_A , KB_jO_s , $KHSO_A$ не снижает температуру образующихся сплавов. В продуктах реакций присутствуют в основном «тугоплавкие» соединения: гематит, магнетит, фосфаты цинка, железа, алюминия, окись цинка, окись свинца, окись и двуокись олова, высокотемпературные эвтектики, шпинели и непрореагировавшие исходные продукты. Боратные плавы химически устойчивы и по своим физическим и химическим свойствам могут быть рекомендованы для испытаний на антикоррозионные покрытия.

Таким образом, разработка экологически чистой технологии обезвреживания и утилизации сплава фосфидов железа с получением антикоррозионных порошков является актуальным решением для фосфорных производств.

Литература

1. *Ершов В. А., Белов В. Н.* Технология фосфора. - Л.: Химия, 1979. - 216 с.
2. *Казов М. Н., Казова Р. А., Альжанов Т. М.* Термохимическая подготовка сырья для электротермического производства фосфора. - Алма-Ата: «Наука» КазССР, 1989. - 216 с.
3. *Казова А. М., Каипова З. К., Джусипбеков У. Ж., Казова Р. А.* Новые технологии получения неорганических соединений и материалов из природного и техногенного сырья // Химическая наука как основа химической промышленности XXI века. - Алматы: ИХН, 2001. - 621 с.
4. *Джусипбеков У. Ж., Бержанов Д. С., Казова А. М.* Физико-химические и технологические основы получения термических фосфатов. - Алматы: Гылым, 1996. - 151 с.
5. *Бержанов Д. С., Джусипбеков У. Ж., Казова А. М., Турлыгазиев С.* Химическая и термическая подготовка фосфатного сырья для электротермии. - Алматы: Гылым, 1997. - 175 с.