

ФІЗИЧНА ХІМІЯ ТА ТЕОРІЯ МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

УДК 669.046.558.4:51-74

© Волошин В.С.¹, Бурко В.А.²

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛЬНЫХ ПОТОКОВ В МЕТАЛУРГИИ

В статье проведен анализ влияния фосфора на свойства продуктов металлургического производства. Показано негативное влияние фосфора на свойства металла. Составлена графопостроительная математическая модель движения фосфорсодержащих компонентов в металлургическом производстве. Предложены варианты использования фосфорсодержащих отходов в производстве удобрений для сельского хозяйства. Разработана фосфорперерабатывающая технология в рамках конвертерного производства.

Ключевые слова: фосфор, примесь, отход, поликомпонентная технология, графопостроительная модель, фосфат, фосфит.

Волошин В.С., Бурко В.А. Математична модель матеріальних потоків, що містять фосфор, в металургії. У статті проведений аналіз впливу фосфору на властивості продуктів металургійного виробництва. Показаний негативний вплив фосфору на властивості металу. За допомогою теорії графів складена математична модель руху компонентів, що містять фосфор, в металургійному виробництві. Запропоновані варіанти використання відходів, що містять фосфор, у виробництві добрива для сільського господарства. Розроблена фосфорпереробна технологія в рамках конвертерного виробництва.

Ключові слова: фосфор, домішка, відхід, полікомпонентна технологія, теорія графів, фосфат, фосфит.

V.S. Voloshin, V.A. Burko. A mathematical model of phosphorus bearing material streams in metallurgy. Phosphorus has more affinity for oxygen than for iron. Therefore it retires in the process of scorification at the advent of steel becoming compounds and gets into slag increasing its acidity. Mathematical model of phosphorus bearing components movement in metallurgical production has been made by the use of flow chart theory. Phosphorus bearing wastes utilization alternatives in the production of agricultural fertilizers have been offered. Nowadays in modern industry phosphorus is rather poorly used and, being dumped, is the reason for environmental pollution. Phosphorus bearing components in metallurgical slags can be most readily used in agriculture. The given morphological scheme of phosphorus in metallurgical conversions as well as converter slag and phosphorus fertilizer comparison in composition make it possible to realize all the main functions of metallurgical technologies focused on phosphorus contents change. Comparison between converter slag and phosphoric fertilizer has been made in chemical composition. Phosphorus processing technology has been developed within the framework of converter production.

Keywords: phosphorus, mixture, departure, many components technology, flow chart theory.

¹ д-р техн. наук, професор, ГВУЗ «Приазовський державний технічний університет», г. Маріуполь

² канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовський державний технічний університет», г. Маріуполь, burko@mariupol.org.ua

Постановка проблеми. Фосфор входит отдельным элементом в поликомпонентную базу сырья любого металлургического производства. Он, как и сера, и мышьяк, относится к вредным примесям в металлах. При увеличении содержания фосфора в стали снижается ее пластичность и ударная вязкость, при низких температурах появляется хладноломкость при механической обработке. Фосфор способствует образованию отпускной хрупкости легированных сталей. Поэтому, располагаясь в исходном сырье, фосфор отторгается металлургическими технологиями, как элемент нежелательный. Исходный фосфор присутствует в металлургической шихте, руде, агломерате, доменном коксе, ломе и некоторых ферросплавах. Сведений и технологий, позволяющих использовать отходы, содержащие фосфор в народном хозяйстве, недостаточно.

Анализ последних исследований и публикаций. В металлургической шихте этот компонент содержится в виде соединений $(\text{FeO})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ и $(\text{CaO})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. Технология доменной плавки не позволяет полностью удалить фосфор из исходных материалов и из получаемого металла. Он практически весь восстанавливается и переходит в чугун. Кроме того, фосфор присутствует в коксе и его золе.

Основным источником фосфора в стали является чугун (кл. А – менее 0,15%; кл. Б – менее 0,2%; кл. В – менее 0,3%). Для фосфористых чугунов содержание фосфора может достигать до 2%. Некоторое количество фосфора приходится на металлический лом и на ферросплавы. Его там от 0,015% до 0,1%. Итоговое содержание фосфора в стали колеблется от 0,015 до 0,035%. Окисление фосфора начинается в начале конвертерной плавки. Первичные сталеплавильные шлаки содержат до 3,5% оксидов фосфора. Фосфор имеет способность растворяться в феррите, таким образом, влияя на повышение прочностных характеристик сталей. Содержание этого компонента в виде раствора соединения Fe_3P в α -железе в металлургических сталях составляет 0,02-0,03%.

Цель статьи – Разработка технологии, позволяющей перерабатывать фосфоросодержащие шлаки металлургического производства для дальнейшего использования их в народном хозяйстве.

Изложение основного материала. Фосфор обладает высокой степенью сродства к кислороду, чем железо. Поэтому он удаляется в процессе окислительного рафинирования при получении стали, но выделяется при этом в виде сложных соединений типа $3\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ и уходит в шлак, повышая его кислотность.

Окисление фосфора возможно только на межфазной поверхности металл-шлак в присутствии известково-железистого состава шлака с достаточным количеством CaO , обеспечивающим высокую основность шлака и высокой активностью FeO в соотношении (7:1:2): $2[\text{P}] + 5(\text{FeO}) + 4(\text{CaO}) = (4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) + 5\text{Fe}$. Второй этап дефосфорации связан с ускорением конвертерной продувки с применением, например, CaO , CaF_2 , FeO .

На стадии механической обработки металла, в частности его прокатки, остаточный фосфор способен давать нежелательное явление – хладноломкость металла. Поэтому фосфор является нежелательным сопутствующим компонентом на протяжении всех основных металлургических переделов.

Отходы фосфора присутствуют, главным образом, в сталеплавильных шлаках и самой стали. В отходящих металлургических газах фосфора практически нет. Отработанные воды металлургического производства также не содержат следов фосфора.

Графопостроительная модель материальных потоков металлургического производства представлена на рис. 1.

Морфологическая таблица модели (табл. 1) дает представление обо всех основных функциях, свойственных металлургическим технологиям и направленных на изменение содержания фосфора, как компонента, в материальных потоках (сырьевых и производственных). В модели выделены сырьевые (темные вершины), а также готовые материалы (полутемные вершины), в которых присутствует фосфор.

В современной индустрии металлургический фосфор используется весьма слабо и, чаще всего оседает в шлаковых отвалах, пылением от которых доставляет много проблем экосистемам.

Чаще всего и проще всего такой фосфор используется в качестве рассеянного минерального удобрения для подкормки растений, зерновых, плодовых, ягодных, овощей, а также при обработке полей.

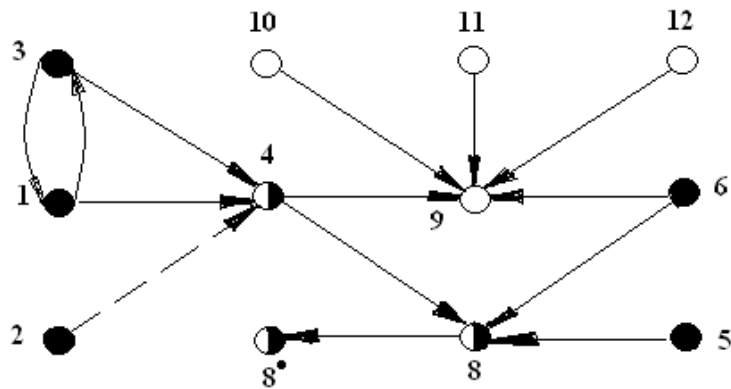


Рис. 1 – Графопостроительная модель движения фосфорсодержащих компонентов в металлургическом производстве: ● – сырьевые материалы, в которых присутствует фосфор; ○ – готовые материалы, в которых присутствует фосфор

Таблица 1

Морфологическая схема движения фосфора в металлургических переделах

Вершины графа				Дуги графа	
Обозначение	Наименование компонента, в котором изменяется фосфор	Весов. коэф. вершины	Численное значение α , кг/т	Обозначение	Наименование функции, которая приводит к изменению содержания фосфора
1	Агломерат $(FeO)_3 \cdot P_2O_5$ и $(CaO)_3 \cdot P_2O_5$	α_1	0,05-10,0	1,3	Взаимодействие углерода кокса с железом агломерата
				1,4	Восстановление железа
2	Железная руда (условная шихта)	α_2	10,0-50,0	2,4	Возможная подача в скип железной руды
3	Кокс металлургический	α_3	0,15-0,4	3,1	Взаимодействие железа с углеродом кокса
				3,4	Науглероживание железа
4	Чугун	α_4	1,5-3,0	4,9	Формирование стальной шлака
5	Лом металлический	α_5	0,15	5,8	Расплав лома в конвертере
6	Ферросплавы	α_6	0,3-3,0	6,8	Формирование первичного фосфористого шлака $[P]+8[O]+3Fe_{ж}$
				6,9	Переход фосфора из ферросплавов в шлак
7	Доменный шлак	α_7	0	-	-
8	Конвертерная сталь	α_8	0,35	8,8°	Внепечная обработка фосфора
				8,9	Формирование вторичного фосфористого шлака Ca_3P_2, Fe_3P, Fe_2

Продолжение таблицы 1

8°	Сталь после вне-печной обработки	$\alpha_{8^{\circ}}$	0,15	-	-
9	Сталеплавильный шлак	α_9		-	-
10	Присадка CaO	α_{10}	0	10,9	Повышение основности и химической активности вторичного шлака $2[P]+5(FeO)+4(CaO)=$ $=(4CaO \cdot P_2O_5)+5Fe$
11	Присадка FeO	α_{11}	0	11,9	
12	Присадка CaF ₂	α_{12}	0	12,9	

Стандартно для этих целей используются фосфорные руды и продукты их переработки. Основным сырьем для этого служат фосфориты и апатиты ($Ca_5X(PO_4)_3$, где X – фтор, хлор или гидроксогруппа). Наиболее распространенные из них суперфосфат $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ с содержанием фосфора до 45%. Важно, чтобы этот состав не способствовал засолению почвы. Поэтому фосфористые шлаки металлургического производства, имеющие в своем составе окислы кремния, на первый взгляд не совсем подходят в качестве удобрения. Другие формулы фосфорных удобрений имеют такое содержание:

- суперфосфат гранулированный или порошковый, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 2CaSO_4$,

- фосфоритная мука, $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3$ с примесью $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ и соединений железа, алюминия и др.

Основной составляющей конвертерного шлака, в котором содержится металлургический фосфор, является $3CaO \cdot SiO_2$, который по количеству составляет 46%. С зёрнами $3CaO \cdot SiO_2$ тесно ассоциирует RO-фаза, представляющая твёрдый раствор свободных оксидов FeO, MnO, MgO, P_2O_5 , суммарное количество которых составляет 25%. Промежутки заполнены алюмоферритнофосфорной фазой. Фосфор в конвертерных шлаках представлен главным образом фосфоритами, в составе которых пятиокись фосфора: $(FeO)_3P_2O_5$, $(CaO)_3P_2O_5$, $(MnO)_3P_2O_5$, $(CaO)_4P_2O_5$;

Следует отметить, что, несмотря на некоторые ограничения по кислотности удобрения, отходы конвертерного производства можно отнести к предварительно подготавливаемым фосфорным удобрениям. Практически все компоненты фосфоритной муки присутствуют в этих шлаках, в особенности, после их сегрегации (табл. 2).

Таблица 2

Сопоставление конвертерного шлака и фосфорного удобрения по химическому составу

Компоненты	Конвертерный шлак, %	Фосфоритная мука, %
Фосфорсодержащий	0,67-4,7	17,0-20,0
Кальцийсодержащий	41,5	30,0-35,0
Мангийсодержащий	3,0-7,0	2,0-6,0
Кремнийсодержащий	9,7	16,0-18,0
Алмнийсодержащий	5,5-6,5	0,5-2,0
Фторсодержащий	-	0,6-2,3
Сульфидсодержащий	1,37	1,0-3,8
Марганецсодержащий	4,07-6,5	-
Железосодержащий	25,6	До 8,0

В конвертерном шлаке первичной наводки содержание пятиоксида фосфора может достигать 7-9% по массе [1, 2]. В отвальном шлаке его уже не более 6%. Тем не менее, соотношения компонентов в минеральном удобрении и в конвертерном шлаке примерно сопоставимы. Безусловно, более чем пятикратная разница для фосфора делает такие шлаки предварительно обогащаемыми, но реальными.

Следует принять условие, согласно которому реальная технология переработки металлургического сырья должна быть направлена на переработку не только элемента Fe_3O_4 , Fe_2O_3

или FeO в железо, но и других элементов сырьевой базы, в частности, фосфора из исходных $(X) \cdot P_2O_5$ по крайней мере в P_2O_5 [3].

Условием полноты перехода фосфора из чугуна в конвертерный шлак является его жидкоподвижность и высокая температура [4, 5]. Поэтому эти признаки должны быть обязательными для шлака, как технологического продукта в предполагаемой фосфорперерабатывающей металлургической технологии. Жидкоподвижность фосфористого шлака может поддерживаться вне металлургического агрегата при помощи плавикового шпата. Однако при этом пока не существует механизмов агрегации собственно фосфора из жидкоподвижного конвертерного шлака. Мы вынуждены пока иметь дело с поликомпонентным шлаком, в составе которого присутствует необходимое количество окислов фосфора.

Далее мы отнесем наши интересы не ко всей части отработанных шлаков, а только к той ее части, которая соотносится с фосфором. Самый простой способ использования подобных фосфорсодержащих компонентов в шлаках относится к сельскому хозяйству.

Известны технологии получения фосфорных удобрений на основании природного фосфогипса с содержанием фосфора до 2%. Он вполне может быть заменен подготовленным конвертерным шлаком, переработанным, например, по технологии [6] при условии термической обработки за счет тепла охлаждаемого шлака (рис. 2) и в присутствии плавикового шпата. Здесь двойная термообработка осуществляется при температурах $85 \div 115^\circ C$. Таким образом, мы можем рассчитывать на условное продолжение технологии конвертерной плавки, рассчитанной не только на получение основной продукции - стали заданного состава, но и готового фосфорсодержащего удобрения. Это уже иная металлургия, идеологически направленная на производство поликомпонентной товарной продукции в ходе единого технологического процесса, направленного на более эффективное использование ресурсов основного процесса [3].

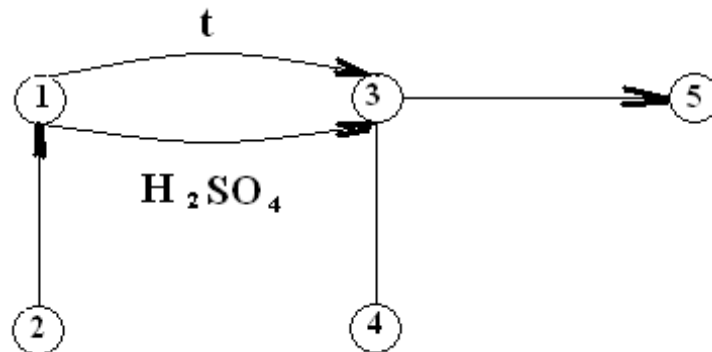


Рис. 2 – Уникальная фосфорперерабатывающая технология в рамках конвертерного производства: 1 – фосфорсодержащий шлак (2% P_2O_5); 2 – концентрированная серная кислота; 3 – фосфорсодержащая пульпа; 4 – фосфогипс природный; 5 – фосфорное удобрение (12% P_2O_5)

Например, относительно бедные фосфором конвертерные шлаки могут в параллельном технологическом цикле быть переработаны в феррофосфор и быть использованы в качестве восстановителя железа из оксидов. При этом используется тепло жидкого шлака. Главным условием такой технологии может быть повышение концентрации фосфорсодержащих компонентов до условия традиционных удобрений. Такая продукция может найти дальнейшее технологическое наполнение, например, в виде получаемого желтого фосфора [7, 8].

Выводы

Существенным ресурсом металлургических фосфорных технологий (назовем их пока так) может стать получение фосфита (PO_3), который более эффективно усваивается биологической массой и может иметь преимущества перед фосфатами (PO_4). Пока таких технологий не существует, но металлургическая промышленность имеет технологические предрасположенности для этого, например, в виде способности к поддержанию искусственного дефицита кислорода при экстракции фосфитов.

Следует быть уверенными, что за подобными комплексными технологиями будущее. Придет время, когда человечество станет более ответственно подходить к проблеме монокомпонентности товарной продукции, которую получают посредством самых сложных и энергоемких технологий, когда для их реализации априори применяются поликомпонентные сырьевые материалы, большая часть которых не имеет товарной ценности и необратимо теряется. Это относится не только к металлургии, но к химии, технологиям переработки углеводов, горнорудным производствам, получению сельскохозяйственных продуктов и др.

Список использованных источников:

1. Кабанов Ю.А. Извлечение и подготовка к использованию скрапа из отвальных сталеплавильных шлаков / Ю.А. Кабанов, О.А. Столярский, Е.Н. Агапеев // Металлург. – 2006. – № 1. – С. 80.
2. Отчет по теме «Разработка и освоение новых технологических схем утилизации отходов металлургического передела ОАО «АМТ» / А.Н. Климушкин, Ю.А. Кабанов, О.А. Столярский, Е.Н. Агапеев. – 2004. – 45 с.
3. Волошин В.С. Природа отхообразования / В.С. Волошин. – Мариуполь: Рената, 2007. – 666 с.
4. Бойченко Б.М. Конвертерне виробництво сталі: теорія, технологія, якість сталі, конструкції агрегатів, рециркуляція матеріалів і екологія: підручник / Б.М. Бойченко, В.Б. Охотський, П.С. Харлашин. – Дніпропетровськ: РВА «Дніпро-ВАЛ», 2004. – 454 с.
5. Харлашин П.С. Мышьак в металлургических расплавах, процессах, технологиях / П.С. Харлашин. – Киев: Вища школа, 2007. – 538 с.
6. Электронный ресурс: <http://www.findpatent.ru/patent/224/2243196.html>.
7. Смирнов Л.Л. Передел фосфористого чугуна в большегрузных кислородных конвертерах / Л.Л. Смирнов, А.Л. Клейн. – М.: Металлургия, 1987. – 168 с.
8. Коневский М.Р. Фосфористые ферросплавы. Методы получения, сорта и их качество / М.Р. Коневский, Е.Т. Мухамбедьяров, С.В. Рябшук // Черные металлы. – 2013. – № 12. – С. 9-12.

Bibliography:

1. Kabanov Yu.A. Recovery and preparation for the use of scrap steel slag dump / Yu.A. Kabanov, O.A. Stolarski, E.N. Agapeev // Metallurg. – 2006. – № 1. – P. 80. (Rus.).
2. Report «Development and implementation of new technological schemes of waste metallurgical JSC «AMT»/ A.N. Klimushkin, Yu.A. Kabanov, O.A. Stolarski, E.N. Agapeev. – 2004. – 45 p. (Rus.).
3. Voloshin V.S. Nature of waste formation / V.S. Voloshin. – Mariupol: Renata, 2007. – 666 p. (Rus.).
4. Boychenko B.M. Converter steel production: theory, technology, quality steel, construction aggregates, recycling of materials and ecology: textbook / B.M. Boychenko, V.B. Okhotskiy, P.S. Harlashyn. – Dnepropetrovsk: RVA «Dnipro-VAL», 2004. – 454 p. (Rus.).
5. Harlahin P.S. Arsenic in metallurgical fusions, processes, technologies. – Kyiv: Vishcha shkola, 2007. – 538 p. (Rus.).
6. Information resource: <http://www.findpatent.ru/patent/224/2243196.html>.
7. Smirnov L.L. Redistribution phosphorous iron in heavy oxygen converters / L.L. Smirnov, A.L. Klein. – M: Metallurgy, 1987. – 168 p. (Rus.).
8. Konevsky M. R. Phosphorous ferroalloys. Methods of preparation, variety and quality / M.R. Konevsky, E.T. Muhambedyarov, S.V. Ryaboshuk // Ferrous metals. – 2013. – № 12. – P. 9-12. (Rus.).

Рецензент: В.А. Маслов
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 23.10.2015