

А.А. Надточій, Н.М. Великонська, Є.Д. Карягін

**МАТЕМАТИЧНІ МОДЕЛІ ДЛЯ ПРОГНОЗУВАННЯ
АКТИВНОСТІ КОМПОНЕНТІВ ОКСИДНИХ СИСТЕМ,
ЕКВІВАЛЕНТНИХ ФОСФОРИТОВИМ РУДАМ**

Анотація. Проведено комплексне теоретичне дослідження фосфоритів вітчизняних родовищ з метою обґрунтування технології електрохімічного виробництва ферофосфору. Здійснено моделювання існування рівноважних фаз у складній системі на основі оксиду фосфору. Підтверджена можливість використання фосфоритів вітчизняних родовищ у якості сировини для виробництва ферофосфору. Розглянуто закономірності та побудовано картограми зміни активності компонентів оксидних систем при змінних основності та складі. Отримано прогнозні математичні моделі для визначення активності компонентів у складних системах, що еквівалентні до фосфоритових руд.

Ключові слова: фосфоритові руди, фосфат кальцію, термодинамічне моделювання, активність, прогнозні моделі.

Постановка проблеми

Використання фосфористих феросплавів порівно обмежене. Однак для отримання легованих фосфором сталей, зокрема автоматної А12, корозійностійкої будівельної 10ХНДП, 08ЮП для автомобільного листа та інш. Необхідно використання фосфористих феросплавів. В Україні ферофосфор не виробляють, а потреба у ньому покривається за рахунок імпортного постачання. Ферофосфор (15-24 % Р, 8-12 % Si залишок - Fe) отримують як супутний продукт виробництва жовтого фосфору, промисловий потенціал якого зосереджений у Казахстані і Росії. Одночасно з цим, виробництво жовтого фосфору електротермічним способом у світі суттєво скорочується. Це пов'язано із підвищенням вартості вихідної фосфоритової руди, ціни на електрику і витрат на екологічні заходи. В Україні жовтого фосфору і ферофосфору не існувало, але є родовища фосфоритів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Фосфоритами називаються осадові породи, що більш ніж на 50 % складаються з фосфатів кальцію. Фосфатам кальцію властивий широкий розвиток явищ ізоморфізму [1]. Найбільш поширеними мінералами фосфоритів є колофан і франколіт. Значні записи фосфоритів скупчені у Ізюмському районі Харківської області [2]. Із ряду причин їх видобуток припинився на початку тридцятих років минулого століття. Геологи виявили поблизу сіл Ізюмського району - Мала Камишеваха, Синичино, Яремівка залежі фосфоритів до 3 мільйонів тон у діючій речовині. При поділі за умовами залягання фосфоронесної породи на Малокамишевському родовищі виділяють 4 основних ділянки, одною із яких є ділянка «Перемога» (4,5 км на південь від села Кам'янка). Автори робіт [3-5] за допомогою енергодисперсійного та рентгенофазного аналізів фазового складу фосфоритової руди ділянки «Перемога» ідентифікували фосфатну речовину і віднесли її до мінералу франколіту. Статистична обробка результатів визначення вмісту різних мінеральних утворень у пробах фосфоритової руди ділянки «Перемога» дозволили розташувати авторам [6] їх у ряд за поширенням, об'ємні .%: кварц – 46,4; франколіт – 27,9; глауконіт – 17,6; кальцит – 5,1; плагіоклаз - 1,4; ільменіт – 0,9; гідрогетит – 0,3, а також гідробіотит, апатит, хлорит, магнетит, гематит, пірит відповідно не перевищують 0,1%.

Деякі дослідники вважають, що франколіт має склад $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH})$. Інші вказують на наявність у франколіті, окрім групи (OH), фтору. Мінерал $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ групи апатиту входить у склад мінеральних утворень, які й називаються фосфорити [3]. Родовища фосфоритів відносять до екзогенних, тобто таких, що утворились внаслідок процесів осадонакопичень та вивітрювання. Проведення комплексних теоретичних та експериментальних досліджень з метою обґрунтування технології електрохімічного виробництва ферофосфору з використанням вітчизняних фосфоритів є обґрунтованою та актуальною задачею.

Мета дослідження

Задача прогнозування термодинамічних характеристик оксидних розплавів є актуальною для самих різноманітних областей науки і

технології, особливо важною для технологій металургійної галузі. Взаємодія шлакової фази з металом повністю залежить від її складу і температури. Активна взаємодія шлаку і металу при високих температурах процесу приводить до зміни складу металу і це необхідно враховувати при розробці технології. Для прогнозування поведінки компонентів металеві і шлакової фаз важливо знати їх термодинамічні властивості, зокрема, активності компонентів шлакових розплавів. В роботі [7] викладена методика розрахунку активності компонентів у складних оксидних системах, еквівалентних фосфоритовим рудам. Метою даних досліджень є проведення більш детального аналізу і отримання прогнозних математичних моделей для визначення активності компонентів у складних системах, еквівалентних фосфоритовим рудам.

Викладення основного матеріалу дослідження

Мінералогічний склад фосфоритової руди [6] представлений майже на 80% із трьох оксидів P_2O_5 , SiO_2 і CaO , тому цю систему взяли за основу. Для більш повного теоретичного аналізу побудовані залежності активності компонентів (рис. 1, а) при вмісті 20% P_2O_5 і температурі $1400^\circ C$. Окрім розрахунку активності для системи P_2O_5 - CaO - SiO_2 провели розрахунок рівноважного розподілу фаз в цій же системі з використанням термодинамічних баз даних “HSC Chemistry 6”. Результати розрахунків представлені на рис.1, б.

При основності вище 0,7 активність оксиду кальцію становиться більше активності оксиду фосфору (рис. 1, а). Стосовно розподілу фаз у цій же системі можна зазначити (рис. 2, б), що з підвищенням основності зменшується вміст вільного SiO_2 з утворенням силікатів кальцію, а також зростає кількість міцної сполуки – трикальційфосфату $Ca_3P_2O_8$. Причому зі зростанням основності вище 0,7 вміст SiO_2 становиться нижче вмісту трикальційфосфату, що повинно негативно впливати на відновлення фосфору. Таким чином, з точки зору термодинаміки для відновлення фосфору в заданій системі необхідна основність не вище 0,7, яку і взяли для подальших теоретичних досліджень.

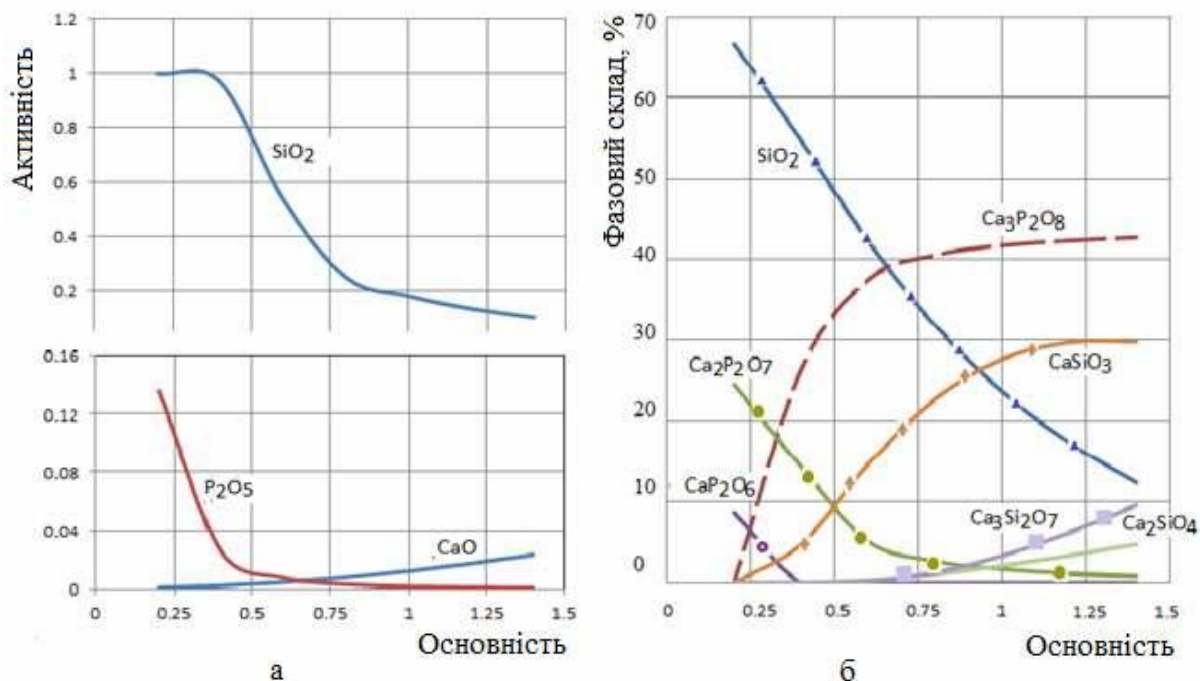


Рисунок 1 – Вплив основності на активність компонентів (а) і на рівноважний розподіл фаз (б) у системі P_2O_5 -CaO-SiO₂ при вмісті 20% P_2O_5 і $T = 1400$ °C

Для дослідження впливу кількості P_2O_5 в системі проведені розрахунки активності (рис.2, а) і рівноважного розподілу фаз (рис.2, б) у діапазоні вмісту P_2O_5 від 5 до 40 %.

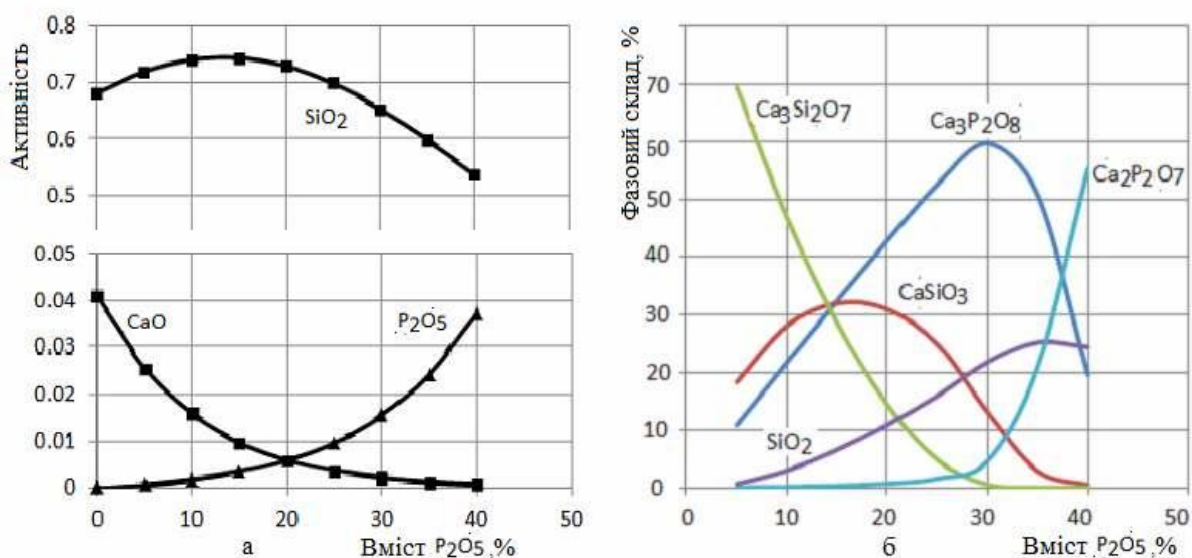


Рисунок 2 – Вплив вмісту P_2O_5 на активність компонентів (а) і на рівноважний розподіл фаз (б) у системі P_2O_5 -CaO-SiO₂ при $T=1400$ °C і $B = 0,7$

Збільшення кількості P_2O_5 в системі вище 20% приводить до того, що активність P_2O_5 становиться вище активності CaO . Це підтверджується і даними по розподілу фаз – при 30% P_2O_5 в системі вміст трикальційфосфату різко знижує свій вміст з утворенням менш міцної сполуки двакальційфосфату ($Ca_2P_2O_7$). Збільшення кількості P_2O_5 у системі також приводить до того, що силікати кальцію розпадаються з утворенням SiO_2 . Таким чином, для відновлення фосфору із системи при основності 0,7 необхідний вміст P_2O_5 , що вище 20%.

На рис. 3 представлена картограма зміни активності SiO_2 (а), CaO (б) і P_2O_5 (в) у системі P_2O_5 - CaO - SiO_2 від співвідношень основності і вмісту P_2O_5 .

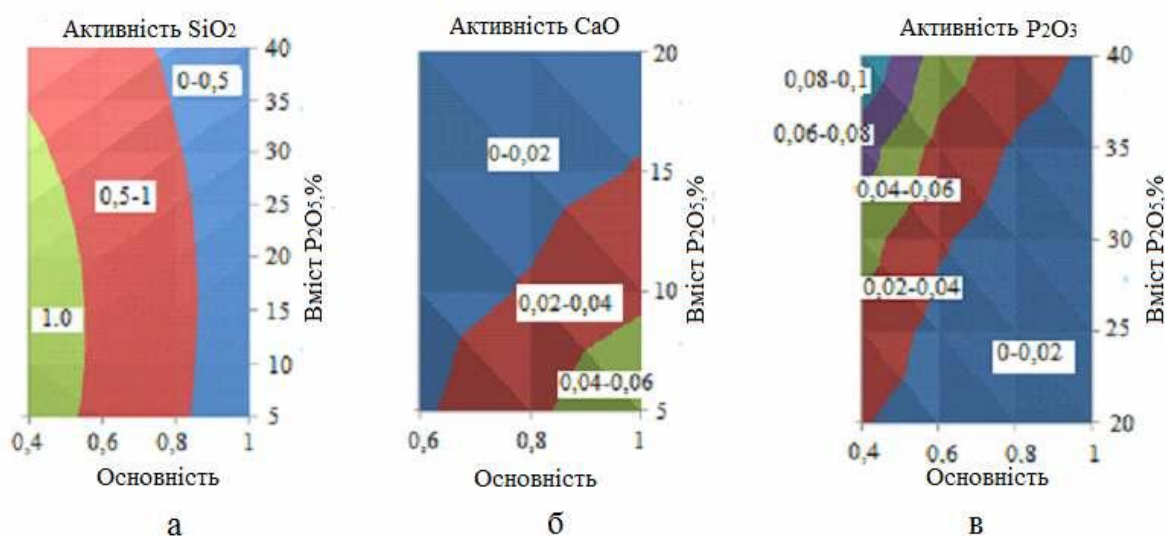


Рисунок 3 – Картограми зміни активності SiO_2 (а), CaO (б) і P_2O_5 (в) у системі P_2O_5 - CaO - SiO_2 від співвідношення основності і вмісту P_2O_5 при $T = 1400$ °C

У наших попередніх роботах [7,8] приведено результати розрахунків активності компонентів і рівноважного розподілу фаз при додаванні у дану трикомпонентну систему домішок компонентів MgO , Al_2O_3 . З використанням цих розрахункових даних і даних, отриманих при проведенні подальших розрахунків, отримано прогнозні моделі, що дозволяють прогнозувати з високим ступенем точності активність оксидів кремнію, фосфору і кальцію шлакових розплавів у діапазоні складу шлаків: %, P_2O_5 10 – 50, Al_2O_3 0 – 18, MgO 0 – 15, MnO 0 – 9, основність 0,2 – 1,4 і температурах 1000 – 1600 °C:

$$\lg a_{\text{SiO}_2} = -0,67 - 1,144 \cdot B - 0,85 \cdot X_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 0,653 \cdot \frac{T}{1000}, R = 0,929 \quad (1)$$

$$\lg a_{\text{P}_2\text{O}_5} = -2,09 + 2,514 \cdot X_{\text{Al}_2\text{O}_3} - B + 4,977 \cdot X_{\text{P}_2\text{O}_5}, R = 0,843 \quad (2)$$

$$\lg a_{\text{P}_2\text{O}_5} = -2,193 + 0,869 \cdot B - 0,753 \cdot X_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 5,205 \cdot X_{\text{P}_2\text{O}_5}, R = 0,95 \quad (3)$$

Множинні коефіцієнти кореляції вказують на досить сильний зв'язок всього набору факторів з кінцевим результатом.

Висновки

1. Склад вітчизняних фосфоритових руд представлений майже на 80% із трьох оксидів P_2O_5 , SiO_2 і CaO . Для відновлення фосфору із цієї системи необхідно підтримувати основність не вище 0,7, вміст P_2O_5 не менше 20%.

2. Розглянуто закономірності і побудовані картограми зміни активності компонентів оксидних систем при змінних основності і складі системи.

3. Отримано математичні моделі, що дозволяють прогнозувати із достатнім ступенем точності активність оксидів кремнію, фосфорі і кальцію в діапазоні складу шлаків: %, P_2O_5 10 – 50, Al_2O_3 0 – 18, MgO 0 – 15, MnO 0 – 9, основністю 0,2 – 1,4 і температурах 1000 – 1600 °С.

ЛІТЕРАТУРА

1. Геологическая энциклопедия: Фосфориты. – Режим доступа: http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_geolog/19566 - 15.02.2019г. – Загл. с экрана.

2. «Изюмские фосфориты» будут возрождать на Харьковщине добычу фосфоритов. – Режим доступа: <http://www.mediaport.ua/print/12438> - 15.02.2019г. – Загл. с экрана.

3. Петрографические исследования минерального состава фосфоритовой руды как сырья для выплавки феррофосфора / А.Ю. Пройдак, О.И. Поляков, М.И. Гасик, Т.А. Олейник, В.И. Харитонов // Металлургическая и горнорудная промышленность. - 2009. - №4. - С. 32-35.

4. Гасик М.И. Рентгеноспектральный микроанализ минеральных образований фосфоритов как сырья для электротермического производства феррофосфора / М.И. Гасик, А.Ю. Пройдак // Металлургическая и горнорудная промышленность. - 2007. - №3. - С. 34-38.

5. Поляков О.И. Исследования кристаллоструктурных превращений фосфорита Малокамышеватского месторождения методами термогравиметрического и рентгеноструктурного анализов / О.И. Поляков, А.Ю. Пройдак, М.И. Гасик // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. -2009. - № 3. - С. 78-83.

6. Пройдак А.Ю. Исследования минералогического состава фосфористой руды Малокамышеватского месторождения для выплавки феррофосфора // Пройдак А.Ю. // *Теория и практика металлургии*. – 2013. - №5,6. – С. 27-29.

7. Надточий А.А. Термодинамическое моделирование в сложных оксидных системах, эквивалентных фосфористым рудам / А.А. Надточий, Н.М. Великонская, Е.Д. Карягин // *Сучасні проблеми металургії*. – 2018. – №21 (выпуск 1). – С. 44-49.

8. Nadtochiy A.A. Analysis of the equilibrium distribution of phases of the system Fe-P-C in the preparation of phosphoric ferroalloys / A.A. Nadtochiy, N.M. Velikonskaya // *Системні технології: регіональний міжвузівський збірник наукових праць*. – 2018. – № 4(117). – С. 45-51.

REFERENCES

1. Geologicheskaya entsiklopediya: Fosforityi. – Rezhim dostupa: http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_geolog/19566 - 15.02.2019g. – Zagl. s ekrana

2. «Izyumskie fosforityi» budut vrozhdnat na Harkovschine dobychu fosforitov. – Rezhim dostupa: <http://www.mediaport.ua/print/12438> - 15.02.2019g. – Zagl. s ekrana

3. Petrograficheskie issledovaniya mineralnogo sostava fosforitovoy rudyi kak syirya dlya vyiplavki ferrofosfora / A.Yu. Proydak, O.I. Polyakov, M.I. Gasik, T.A. Oleynik, V.I. Haritonov // *Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost*. - 2009. - №4. - P. 32-35.

4. Gasik M.I. Reitgenospektralnyiy mikroanaliz mineralnyih obrazovaniy fosforitov kak syirya dlya elektrotermicheskogo proizvodstva ferrofosfora / M.I. Gasik, A.Yu. Proydak // *Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost*. - 2007. - №3. - P. 34-38.

5. Polyakov O.I. Issledovaniya kristallostrukturnykh prevrascheniy fosforita Malokamyishevagского mestorozhdeniya metodami termogravimetriceskogo i rentgenostrukturnogo analizov / O.I. Polyakov, A.Yu. Proydak, M.I. Gasik // Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost. -2009. – №3.-P. 78-83.

6. Proydak A.Yu. Issledovaniya mineralogicheskogo sostava fosforistoy rudy Malokamyishevatskogo mestorozhdeniya dlya vyiplavki ferrofosfora// Proydak A.Yu.//Teoriya i praktika metallurgii. – 2013. -№ 5,6. – P. 27-29.

7. Nadtochiy A.A. Termodinamicheskoe modelirovanie v slozhnykh oksidnykh sistemah, ekvivalentnykh fosforistyim rudam / A.A. Nadtochiy, N.M. Velikonskaya, E.D. Karyagin // Suchasni problemy metalurhii. – 2018. – №21 (vypusk 1). – P. 44-49.

8. Nadtochiy A.A. Analysis of the equilibrium distribution of phases of the system Fe-P-C in the preparation of phosphoric ferroalloys / A.A. Nadtochiy, N.M. Velikonskaya // Systemni tekhnologii: rehionalnyi mizhvuzivskiy zbirnyk naukovykh prats. – 2018. – № 4(117). – P. 45-51.