

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ, ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ФОСФОРИТОВЫМ РУДАМ

Фосфоритовая руда характеризуется широкой областью применений, важнейшими среди которых являются: производство желтого фосфора электроплавкой руды с возгонкой элементного фосфора, получение фосфорной кислоты, фосфоросодержащих соединений для химической промышленности, производство фосфорных удобрений. Фосфориты также используются для выплавки в дуговых электропечах фосфористых ферросплавов. К фосфористым ферросплавам относятся сплавы на основе железа, содержащие более 10 % P, а также сложные сплавы, в которых наряду с фосфором содержатся марганец, кремний и другие элементы. В связи с потребностью украинских предприятий в феррофосфоре, разработка технологии получения феррофосфора из местных фосфоритов является актуальной задачей. Изложены результаты термодинамического анализа равновесия фаз в системах Fe – P – C и Ca – P – O в температурно-концентрационных областях, соответствующих условиям производства электротермического фосфора. Рассмотрены закономерности изменения активностей компонентов оксидных систем при переменных основности и составе. Установлено оптимальное значение основности и влияние добавок Al₂O₃ MgO на активности компонентов системы.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, феррофосфор, фосфаты кальция, активность, основность.

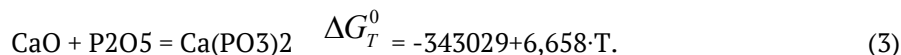
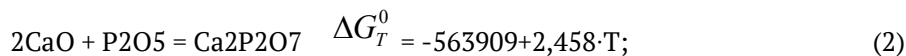
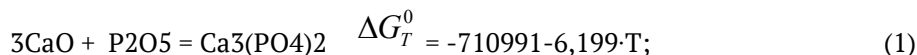
Постановка проблемы

Фосфоритовая руда характеризуется широкой областью применений, важнейшими среди которых являются: производство желтого фосфора электроплавкой руды с возгонкой элементного фосфора, получение фосфорной кислоты, фосфоросодержащих соединений для химической промышленности, производство фосфорных удобрений. Фосфориты также используются для выплавки в дуговых электропечах фосфористых ферросплавов. К фосфористым ферросплавам относятся сплавы на основе железа, содержащие более 10 % P, а также сложные сплавы, в которых наряду с фосфором содержатся марганец, кремний и другие элементы. Несмотря на наличие в Украине месторождений фосфоритовой руды [1], феррофосфор не производится. Вместе с тем, разрабатываемые и разведанные украинские месторождения фосфоритов могут рассматриваться как базовое фосфорсодержащее сырье [2]. В связи с потребностью украинских предприятий в феррофосфоре, разработка технологии получения феррофосфора из местных фосфоритов является актуальной задачей.

Цель статьи

Прежде чем перейти к рассмотрению термодинамики поведения компонентов в реальных системах, рассмотрим теоретический случай поведения Ca₃(PO₄)₂ с возможными компонентами шлаковой и металлической системы. В системе Ca-O-P при высоких температурах могут теоретично находиться 4 конденсированных фазы, содержащие фосфор Ca₃P₂, Ca(PO₃)₂, Ca₂P₂O₇, Ca₃(PO₄)₂.

На рис. 1 представлена диаграмма фазового равновесия в системе Ca-O-P при температуре 1300 °С. Для образования приведенных фосфатов 3CaO·P₂O₅, 2CaO·P₂O₅, CaO·P₂O₅ получены температурные зависимости изменений энергий Гиббса:



Термодинамический анализ реакций показал, что принципиально возможно образование всех приведенных фосфатов, однако реакция образования $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ имеет более негативные значения (рис. 2), это говорит о том, что трикальцийфосфат является наиболее прочным соединением.

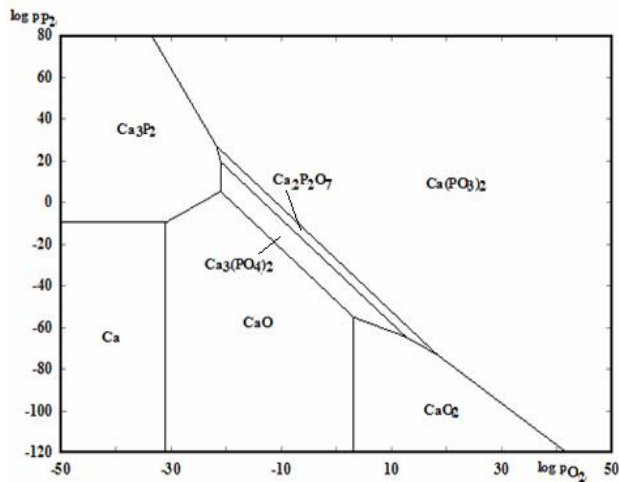


Рисунок 1 – Диаграмма фазового равновесия в системе Ca-O-P при температуре 1300°C

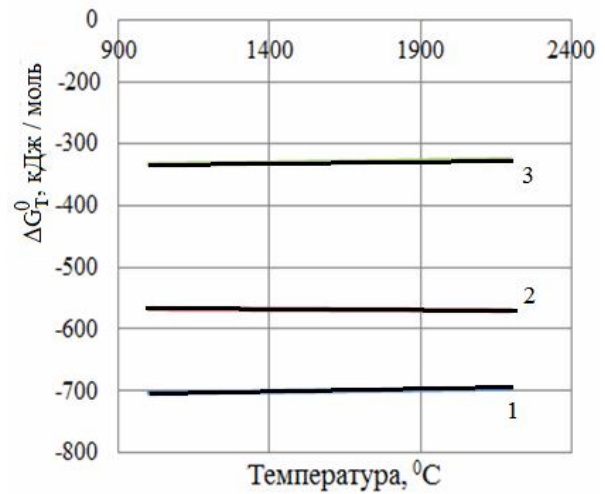


Рисунок 2 – ΔG_T^0 реакций образования фосфатов кальция (цифры у кривых – номера реакций)

Основной материал

Проведен анализ равновесия в системе Ca-P-O-C для теоретического случая поведения системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с углеродом с использованием термодинамических баз данных "HSC Chemistry 6.0". На рисунке 3 показано поведение системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 5\text{C}$ в зависимости от температуры.

Трикальцийфосфат начинает восстанавливаться углеродом при 1300°C с образованием CO и P_2 в газовой фазе и при температуре 1500°C заканчивается полностью. Расчет показал, что помимо P_2 в газовой фазе возможно образование таких соединений как P_4 , P и PO.

Так как при получении феррофосфора возможно существование в системе восстановленного железа, а так же оксида кремния, рассмотрено равновесие в сложной системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 5\text{C} + 2\text{SiO}_2 + 4\text{Fe}$. На рис. 4 представлено поведение системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 5\text{C} + 2\text{SiO}_2 + 4\text{Fe}$.

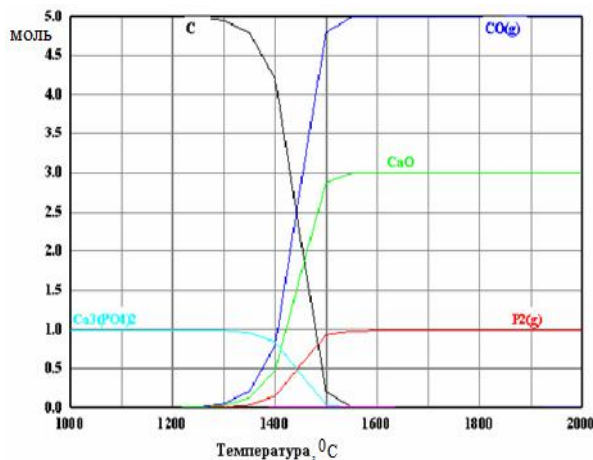


Рисунок 3 – Поведение системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 5\text{C}$

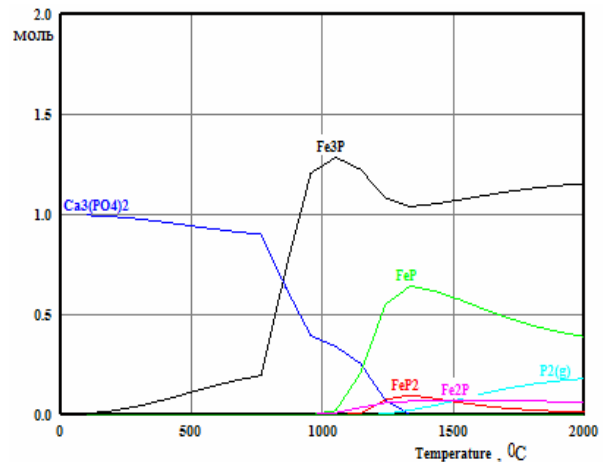


Рисунок 4 – Поведение системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 5\text{C} + 2\text{SiO}_2 + 4\text{Fe}$

Анализ данных показал, что восстановление трикальцияфосфата в присутствии Fe и SiO₂ облегчается и начинается уже при температуре выше 200 °С и полностью заканчивается при 1300 °С. Как и говорилось раньше, в системе возможно образование всех фосфидов железа.

Таким образом, для восстановления трикальцийфосфата в системе необходимо наличие железа, для связывания восстановленного фосфора в фосфиды, так же кислого оксида SiO₂, который связывает освободившийся СаО в силикаты кальция.

В дальнейших исследованиях уделено внимание анализу активностей в рассматриваемой системе. В соответствии с методикой, изложенной в работе [3], активность компонентов расплава с содержанием оксида кремния SiO₂≥1/3 определяется выражением

$$a_{SiO_2} = x_1 \exp \left\{ \frac{1}{RT} \left(\sum_{i=l+1}^k x_i Q_{li} - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i x_j Q_{ij} + 6(1-x_1) \cdot (3x_1-1) \cdot \sum_{i=1}^{k-1} x_i q_i \right) \right\}, \quad (4)$$

$$a_i = x_i \exp \left\{ \frac{1}{RT} \left(\sum_{i=1}^{l-1} x_i Q_{il} + \sum_{i=l+1}^k x_i Q_{li} - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i x_j Q_{ij} + (3x_1-1)^2 \cdot q_l - \right. \right. \\ \left. \left. - 6x_1(3x_1-1) \sum_{i=1}^{k-1} x_i q_i \right) \right\} \quad (5)$$

где l – порядковый номер компонента, k – количество компонентов в системе, x – мольная доля оксида, Q_{ij} – энергия смешения компонентов, Дж/моль, q – энергетические параметры полимеризации, Дж/моль.

В рассматриваемых системах в работе порядковый номер 1 соответствует оксиду кремния SiO₂. Значения энергий смешения компонентов и энергетических параметров полимеризации взяты из работы [4].

Проведен расчет активностей для системы P₂O₅-CaO-SiO₂ с учетом полимеризации при различных основностях. При основности ≈ 0,7 активности CaO и P₂O₅ примерно становятся равными, и с дальнейшим повышением основности активность оксида кальция становится больше активности оксида фосфора (см. рис. 5). Таким образом, для восстановления фосфора из системы основность не должна превышать значения 0,7.

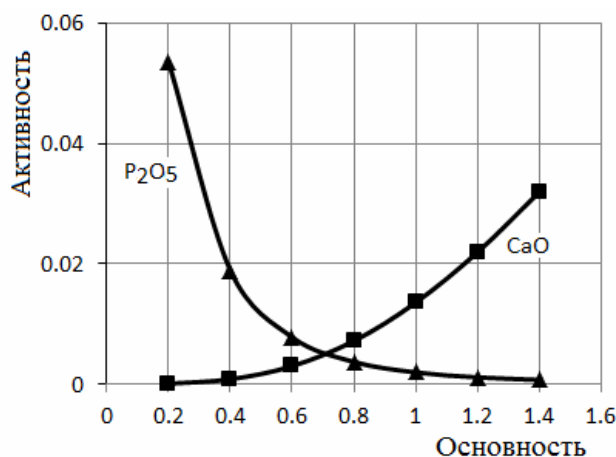


Рисунок 5 – Влияние основности на активность компонентов в системе P₂O₅-CaO-SiO₂ при содержании P₂O₅ 20%

Помимо трех оксидов P₂O₅, SiO₂ и CaO, так же составляющими фосфоритов являются Al₂O₃ и MgO [5], для определения влияния каждой составляющей были исследованы системы P₂O₅-SiO₂-CaO-Al₂O₃ и P₂O₅-SiO₂-CaO-Al₂O₃-MgO.

Повышение количества Al₂O₃ в системе выше 4% приводит к тому, что активность P₂O₅ становится больше активности CaO (рис.6, а), однако при Al₂O₃ выше 16% активность SiO₂ снижается ниже активности Al₂O₃ (рис.6, б), что должно негативно сказываться на восстановлении фосфора из системы.

Добавка в систему P_2O_5 - SiO_2 - CaO - Al_2O_3 пятого компонента MgO приводит к тому, что активности CaO и P_2O_5 повышаются (рис.7, а), а активности с SiO_2 и Al_2O_3 снижают свои значения, причем при содержании MgO выше 15% активность SiO_2 становится ниже активности MgO (рис.7, б). Добавка MgO в систему приводит к тому, что уже при содержании MgO в системе более 6% активность Al_2O_3 становится выше активности SiO_2 . Из этого можно сделать вывод, что наличие MgO в системе отрицательно скажется на восстановлении фосфора и дополнительная добавка этого компонента в шихтовые материалы не требуется.

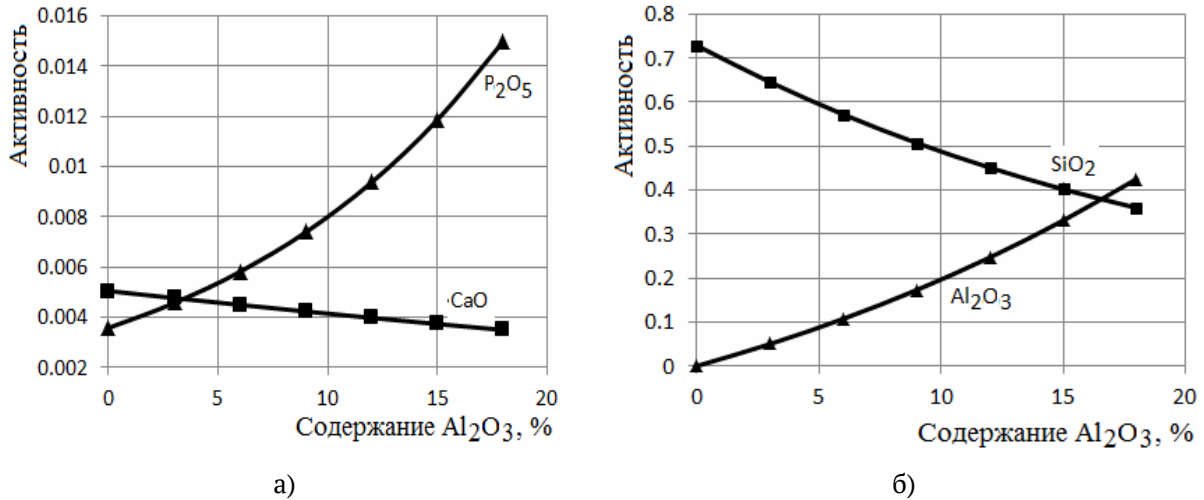


Рисунок 6 – Влияние содержания Al_2O_3 на активность P_2O_5 и CaO (а), SiO_2 и Al_2O_3 (б) в системе P_2O_5 - CaO - SiO_2 - Al_2O_3 при содержании P_2O_5 20% и $B = 0,7$

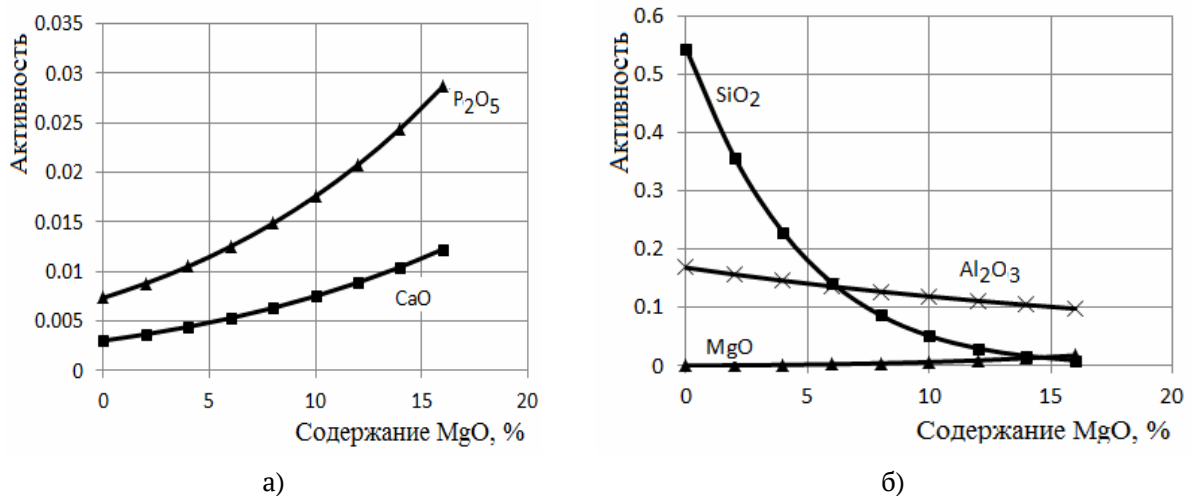


Рисунок 7 – Влияние содержания MgO на активность P_2O_5 и CaO (а), SiO_2 , MgO и Al_2O_3 (б) в системе P_2O_5 - CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - MgO при содержании P_2O_5 20%, $B = 0,7$ и Al_2O_3 8%

Выводы

1. Для восстановления трикальцийфосфата в системе необходимо наличие железа, для связывания восстановленного фосфора в фосфиды, так же кислого оксида SiO_2 , который связывает освободившийся CaO в силикаты кальция.

2. При основности $\approx 0,7$ активности CaO и P_2O_5 становятся равными. При дальнейшем повышении основности активность оксида кальция становится больше активности оксида фосфора. Для восстановления фосфора из системы необходимо поддерживать основность не выше 0,7.

3. Добавка Al_2O_3 в системе выше 4% приводит к тому, что активность P_2O_5 становится больше активности CaO , однако при Al_2O_3 выше 16% активность SiO_2 снижается ниже активности Al_2O_3 . Содержание Al_2O_3 должно находиться в пределах от 4 до 16%.

4. Добавка в систему P_2O_5 - SiO_2 - CaO - Al_2O_3 пятого компонента MgO приводит к тому, что активности CaO и P_2O_5 повышаются, а активности SiO_2 и Al_2O_3 снижают свои значения, причем при содержании MgO выше 15% активность SiO_2 становится ниже активности MgO . Добавка MgO в систему приводит к тому, что уже при содержании MgO в системе более 6% активность Al_2O_3 становится выше активности SiO_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Мінеральні ресурси України та світу на 01.01.2006р. /Ю.І. Третяков, В.І. Маржинюк, А.Г. Суботін та ін. – К.: Державне наукове-видавниче підприємство «Геоінформ України», 2007. – 560 с.
2. Гасик М.И. Рентгеноспектральный микроанализ минеральных образований фосфоритов как сырья для электротермического производства феррофосфора / Гасик М.И., Пройдак А.Ю.// *Металлургия и горнорудная промышленность*. – 2007. - №3. – С.34-38.
3. Кожеуров В.А. Термодинамика металлургических шлаков / В.А. Кожеуров. – Свердловск: *Металлургия*, 1965. – 163 с.
4. Падерин С.Н. Теория и расчеты металлургических систем и процессов: Учебное пособие для вузов / С.Н. Падерин, В.В. Филиппов. – М.: МИСИС, 2002. – 334 с.
5. 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.

REFERENCES

1. Mineral resources of Ukraine and the world on 01.01.2006r. /Yu.I. Tretyakov, V.I. Marzhinyuk, A.G. SubotIn ta In. – K.: Derzhavne naukovе-vidavniche pidpriemstvo «GeoInform UkraYini», 2007. – 560 s.
2. Gasik M.I. Rentgenospektralnyiy mikroanaliz mineralnyih obrazovaniy fosforitov kak syiryа dlya elektrotermicheskogo proizvodstva ferfosforа / Gasik M.I., Proydak A.Yu.// *Metallurgiya i gornorudnaya promyshlennost*. – 2007. - #3. – S.34-38.
3. Kozheurov V.A. Termodinamika metallurgicheskikh shlakov / V.A. Kozheurov. – Sverdlovsk: *Metallurgiya*, 1965. – 163 s.
4. Paderin S.N. Teoriya i raschetyi metallurgicheskikh sistem i protsessov: Uchebnoe posobie dlya vuzov / S.N. Paderin, V.V. Filippov. – M.: MISIS, 2002. – 334 s.
5. Petrograficheskie issledovaniya mineralnogo sostava fosforitovoy rudyi kak syiryа dlya vyiplavki ferfosforа / A.Yu. Proydak, O.I. Polyakov, M.I. Gasik, T.A. Oleynik, V.I. Haritonov // *Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost*. - 2009. - #4. - S. 32-35.

Received 16.01.18

THERMODYNAMIC MODELING IN COMPLEX OXIDE SYSTEMS, EQUIVALENT PHOSPHORIC ORES

The results of thermodynamic analysis of phase equilibrium in Fe - P - C and Ca - P - O systems in temperature - concentration regions corresponding to the conditions for the production of electrothermal phosphorus are presented. The regularities of the change in the activity of the components of the oxide systems under basicity and composition variables are considered. The optimum value of basicity and the effect of Al_2O_3 MgO additives on the activity of system components have been established.

Keywords: thermodynamic modeling, ferrophosphorus, calcium phosphates, activity, basicity.

**ТЕРМОДИНАМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ У СКЛАДНИХ ОКСИДНИХ СИСТЕМАХ,
ЕКВІВАЛЕНТНИХ ФОСФОРИТОВИМ РУДАМ**

Викладено результати термодинамічного аналізу рівноваги фаз у системах Fe – P – C і Ca – P – O у температурно-концентраційних межах, що відповідають умовам виробництва електротермічного фосфору. Розглянуто закономірності зміни активності компонентів оксидних систем при змінних основності і складі. Встановлено оптимальне значення основності та вплив добавок Al₂O₃ MgO на активності компонентів системи.

Ключові слова: термодинамічне моделювання, феррофосфор, фосфати кальцію, активність, основність.

Надточий Анжела Анатольевна – к.т.н., доцент, кафедра теорії металургічних процесів і хімії, Національна металургічна академія України.

Nadtochy Anzhela – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Theory of Metallurgical Processes and Chemistry, National Metallurgical Academy of Ukraine.

Великонская Наталья Михайловна – ст. преподаватель, кафедра теорії металургічних процесів і хімії, Національна металургічна академія України.

Velikonskaya Natalia – Art. Lecturer, Department of Theory of Metallurgical Processes and Chemistry, National Metallurgical Academy of Ukraine.

Карягин Евгений Дмитриевич – студент гр. ME18-14, Національна металургічна академія України.

Karyagin Evgeny – student gr. ME18-14, National Metallurgical Academy of Ukraine.