

УДК 669.15-198

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИСТОГО СПЛАВА, КАРБИДА КАЛЬЦИЯ И ГАЗООБРАЗНОГО ФОСФОРА ИЗ ФОСФОРИТОВ ЧИЛИСАЙ

Шевко В.М., Бадикова А.Д., Тулеев М.А., Каратаева Г.Е., Утеева Р.А.

Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова, Шымкент, e-mail: shevkovm@mail.ru

В статье приводятся результаты исследования по влиянию давления и температуры на переработку фосфоритов Актюбинского бассейна месторождения Чилисай с получением фосфора, карбида кальция и кремнистого ферросплава. Исследования проводили методом термодинамического моделирования с использованием программного комплекса HSC-6.0, а также электроплавкой в дуговой печи. Установлено, что в равновесных условиях уменьшение давления от 1 до 0,01 бар увеличивает степень извлечения кремния в сплав и содержание в нем кремния в температурной области 1900–2100 °С, составляя соответственно 83,04 и 53,88 % при давлении 0,01 бар и температуре 2100 °С. Уменьшение давления уменьшает степень извлечения кальция в сплав от 30,05 % (2000 °С) до 12,78 %; (1500 °С) и литраж карбида кальция от 189,57 до 96,73 dm^3/kg . Уменьшение давления уменьшает температуру полного перехода фосфора в газ от 1400 до 1100 °С. Уменьшение давления существенно не изменяет коэффициент комплексного использования сырья (он изменяется от 74,04 до 76,25 %), однако оптимальным является 1 бар, при котором извлечение кальция в сплав максимально. При электроплавке шихты, состоящей из 62 % фосфорита, 25 % кокса, 13 % стальной стружки, получен ферросплав, содержащий 43,8 % Si и карбид кальция литражом 198 dm^3/kg .

Ключевые слова: фосфорит, ферросплав, карбид кальция, фосфор, температура, давление, термодинамическое моделирование, электроплавка

THERMODYNAMIC AND EXPERIMENTAL RESEARCH OF EFFECTS OF TEMPERATURE AND PRESSURE ON THE PRODUCTION OF SILICON ALLOY, CALCIUM CARBIDE, AND PHOSPHORUS FROM CHILISAY PHOSPHORITES

Shevko V.M., Badikova A.D., Tuleev M.A., Karataeva G.E., Uteeva R.A.

South Kazakhstan University named after M. Auezov, Shymkent, e-mail: shevkovm@mail.ru

The article presents the results of a study on the effect of pressure and temperature on the processing of phosphorites of the Aktobe basin of the Chilisy deposit to produce phosphorus, calcium carbide and siliceous ferroalloy. The studies were carried out by thermodynamic modeling using the HSC-6.0 software package, as well as by electric melting in an arc furnace. It was found that under equilibrium conditions, a decrease in pressure from 1 to 0.01 bar increases the degree of silicon extraction into the alloy and the silicon content in the temperature range of 1900-2100 °C, amounting to 83.04 and 53.88 %, respectively, at a pressure of 0.01 bar and 2100 °C. Pressure reduction reduces the degree of calcium extraction into the alloy from 30.05 % (2000 °C) up to 12.78 %; (1500 °C) and a capacity of calcium carbide from 189.57 to 96.73 dm^3/kg . Reducing the pressure reduces the temperature of the complete transition of phosphorus to gas from 1400 to 1100 °C. Reducing the pressure does not significantly change the coefficient of integrated use of raw materials (it varies from 74.04 to 76.25 %), however, 1 bar is optimal, at which the extraction of calcium into the alloy is maximum. By electric melting of a charge consisting of 62 % phosphorite, 25 % coke, 13 % steel shavings, a ferroalloy containing 43.8 % Si and calcium carbide with a capacity of 198 dm^3/kg was obtained.

Keywords: phosphorite, ferroalloy, calcium carbide, phosphorus, temperature, pressure, thermodynamic modeling, electric melting

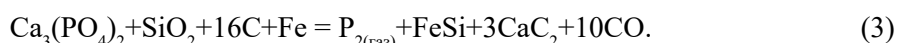
Прогнозные запасы фосфоритов в Казахстане составляют 8 млрд т (1,24 млрд т P_2O_5). По этому показателю Казахстан занимает шестое место в мире [1, 2]. Фосфатное сырье в РК сосредоточено в двух месторождениях: Каратауском (3 млрд т руды) и Актюбинском (5 млрд т руды). Месторождения – неоднородные. Фосфориты Каратау содержат 21–28 % P_2O_5 , 39–44 % CaO , 9–17 % SiO_2 . Напротив, в Актюбинских фосфоритах содержание P_2O_5 значительно меньше (10–12 %), а SiO_2 – больше (до 55 %) [1]. В соответствии с [1] для электротермического получения фосфора содержание P_2O_5 в фосфоритах должно быть

не менее 21 %. Поэтому фосфориты Каратау используются на ТОО «Казфосфат» для получения электротермическим методом желтого фосфора. Актюбинские фосфориты для этой цели непригодны. Несмотря на довольно большой опыт получения фосфора в рудотермических печах [3], этот способ не в полной мере соответствует современному уровню технологического прогресса. При электроплавке фосфоритов на каждую тонну фосфора образуется до 12 т отвального шлака. Начиная с середины 1960-х гг. до настоящего времени в отвалы было отправлено ≈ 200 млн т шлака. Шлак ухудшает экологию регионов. Он имеет огра-

ниченный спрос в строительстве ввиду того, что изделия, содержащие шлак, являются источниками токсичных газовыделений [4]. Ввиду того, что со шлаком теряется полностью кальций и часть кремния (98–99%), степень комплексного использования сырья не превышает 50 %. В частности, с учетом 90 % перехода фосфора в товарный фосфор, 5 % в феррофосфор, 80 % железа в феррофосфор степень комплексного использования сырья (γ , %) по четырем элементам (P, Si, Fe, Ca) составляет

$$\gamma = \frac{P(90\% + 5\%) + Fe(80\%) + Si(1,5\%) + Ca(0,0\%)}{4} = 44,1\% \quad (1)$$

Цель исследования – повысить степень комплексного использования сырья можно, если из кремния и кальция в печи получать продукцию. Нами [5] с этой целью предлагается организация технологии совместного получения из фосфоритов фосфора, карбида кальция и кремнистого ферросплава в соответствии с реакциями:



Реакции 2 и 3 с термодинамической точки зрения (по $\Delta G = 0$) возможны соответственно при температуре >1631 и $1563^\circ C$ (табл. 1).

Таблица 1

Влияние температуры на ΔG (кДж) взаимодействия $Ca_3(PO_4)_2$ с углеродом, кремнеземом и железом*

T, C	1400	1500	1563	1600	1631	1700	1800	1900
Реакция 2	509,0	287,8	139,5	68,3	0,0	-150,0	-366,6	-574,8
Реакция 3	385,0	185,6	0,0	-13,0	-74,2	-210,3	-406,4	-594,1

* – расчет ΔG проведен программным комплексом HSC-6.0 (опция Reaction Equations) [7].

В статье приводятся результаты исследования влияния температуры и давления при переработке фосфоритов Актюбинского бассейна месторождения Чилисай, с получением кремнистого ферросплава, карбида кальция и извлечением фосфора в газовую фазу.

Материалы и методы исследования

Исследования проводили методом термодинамического моделирования с использованием программного комплекса HSC-6.0 [6], основанного на принципе минимума энергии Гиббса, а также электроплавкой в дуговой печи. При работе с комплексом HSC-6.0 первоначальная информация представляется в виде количественного (кг) распределения веществ в исследуемой системе. Затем по алгоритму, разработанному в Южно-Казахстанском университете, определяли равновесную степень распределения элементов (α , %) по продуктам взаимодействия [7].

Электроплавка руд проводилась в одно-электродной электропечи. Перед плавкой шихты графитовый тигель печи ($d = 6$ см, $h = 15$ см) разогревался дугой, зажженной между графитовым электродом ($d = 3,5$ см) и дном графитового тигля, установленного

на графитовую подину. Напряжение на электропечь подавалось от трансформатора ТДЖФ-1002 с терристорным регулятором мощности. Мощность печи можно было менять от 5 до 25 кВА. Загрузку шихты (800 г) проводили порциями по 50 г через каждые 2–3 мин по мере ее проплавления. При плавке сила тока колебалась от 250 до 400 А, при напряжении 25–30 В. После окончания плавки электрод поднимали, тигель извлекался из печи и разбивался. Фрагмент электроплавки показан на рис. 1. Продукты после плавки взвешивались и анализировались: ферросплав на содержание Si (растровым микроскопом (AAS-1N) и пикнометрическим способом), карбид кальция на содержание CaC_2 .

Степень извлечения кремния в сплав определялась отношением массы Si в сплаве к массе Si в сырье. Содержание Si в сплаве, в соответствии с [8], определялось через плотность ферросплава. Качество технического карбида кальция и содержание в нем CaC_2 определялось исходя из литража карбида кальция – количество ацетилена, образующегося при взаимодействии 1 кг карбида с водой по реакциям $CaC_2 + H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2$ [9].



Рис. 1. Фрагмент электроплавки

Содержание CaC_2 в техническом карбиде кальция определяли по формуле

$$C_{\text{CaC}_2} = (L/372) * 100, \quad (4)$$

где L – литраж карбида кальция; 372 – количество литров ацетилена, выделяющегося из 100 % карбида кальция при 20 °C и 760 мм рт. ст.

В качестве фосфорного сырья использовали фосфорит месторождения Чилисай, содержащий мас. %: 10,2 P_2O_5 ; 57,3 SiO_2 ; 4,8 CaO ; 3,9 CaSO_4 ; 3,5 Fe_2O_3 ; 2,7 CaF_2 ; 1,0 MgO ; 2,0 Al_2O_3 и 1,0 пр. Кокс Магнитогорский, мас. %: 4,7 SiO_2 ; 1,6 CaO ; 0,4 MgO ; 1,9 Al_2O_3 ; 2,1 Fe_2O_3 ; 0,6 S; 1,2 H_2O ; 86,1 C; 1,4 прочие.

Количество углерода при термодинамическом моделировании составляло 40 % от массы фосфорита, а железа – 17 %. Опре-

делялось влияние температуры и давления на степень извлечения фосфора в газ, кремния в сплав, кальция в карбид кальция. Влияние давления изучалось в связи с тем, что продуктами процесса являются газообразные CO и P_2 . В связи с этим по принципу Ле-Шателье уменьшение давления должно привести к сдвигу равновесия вправо и уменьшению температуры процесса.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 2 показано влияние температуры и давления на количественное распределение веществ, содержащих P, Si, Ca.

Из рис. 2 и 3 следует, что в системе основными веществами являются $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Fe_3P , FeP , FeP_2 , $\text{P}_{2(g)}$, CaC_2 , $\text{Ca}_{(r)}$, CaO , SiO_2 , SiC , $\text{SiO}_{(r)}$, FeSi , FeSi_3 , Fe_5Si_3 , Si , MgSiO_3 , CaF_2 . Фосфиды железа существуют в интервале 700–1100 °C (0,01 бар) до 1000–1420 °C (1 бар), карбид кальция при 1400–1900 °C (0,01 бар) – 1700–2300 °C (1 бар). Начало образования доминирующего силицида железа – FeSi происходит при 1200 (0,01 бар) – 1400 °C (1 бар), а кремния при 1300 °C (0,01 бар) – 1500 °C (1 бар). Температура начала образования газообразного фосфора происходит при 900 °C (0,01 бар) – 1100 °C (1 бар). Негативное образование $\text{SiO}_{(r)}$ и SiC также зависит от температуры. При увеличении давления от 0,01 до 1 бар температура начала образования $\text{SiO}_{(r)}$ изменяется от 1300 до 1400 °C, а SiC от 1300 до 1500 °C. Причем с уменьшением давления количество SiC возрастает практически в 2 раза.

О влиянии температуры и давления на равновесную степень распределения фосфора в $\text{P}_{2(r)}$ – $\alpha\text{P}(\text{P}_{2(r)})$, кальция в CaC_2 – $\alpha\text{Ca}_{(\text{CaC}_2)}$, кремния в сплав $\alpha\text{Si}_{(\text{спл})}$ можно судить из рис. 4.

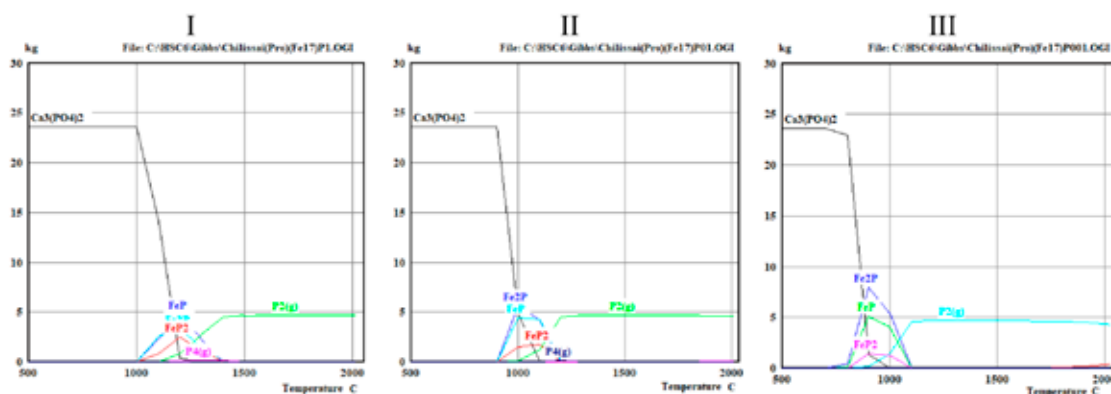
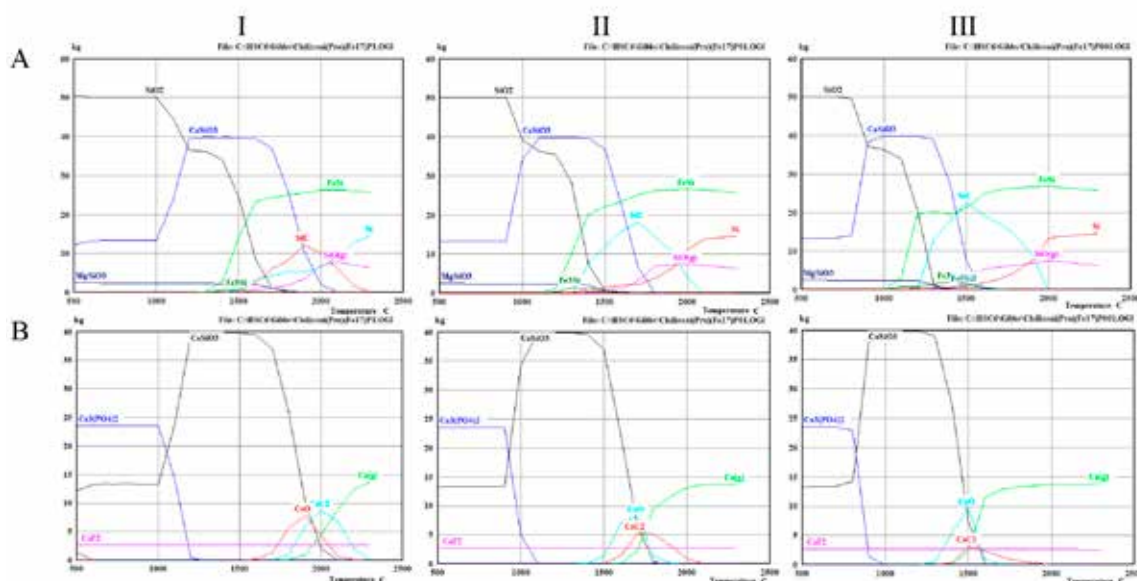


Рис. 2. Влияние температуры и давления на количественное распределение фосфорсодержащих веществ:

I – давление 1 бар, II – давление 0,1 бар, III – давление 0,01 бар



I – давление 1 бар, II – давление 0,1 бар, III – давление 0,01 бар
Рис. 3. Влияние температуры и давления на количественное распределение веществ, содержащих кремний (А) и кальций (В)

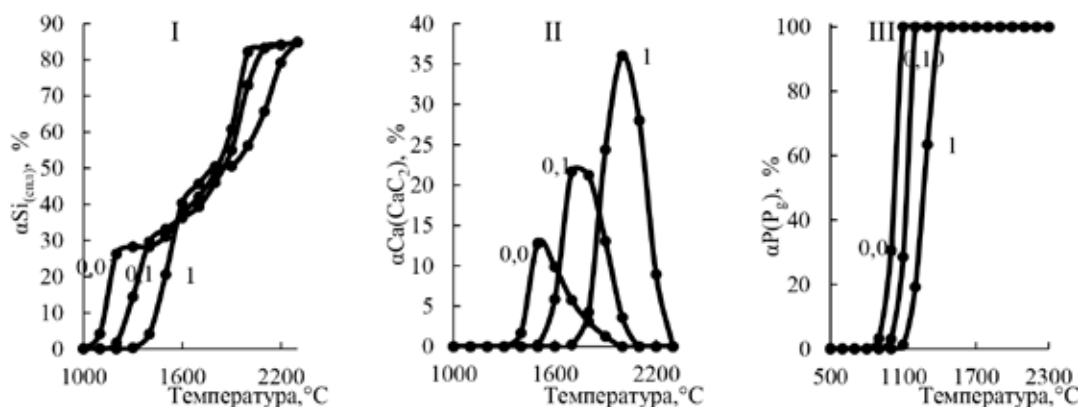


Рис. 4. Влияние температуры и давления на равновесную степень извлечения кремния в сплав (I), кальция в CaC_2 (II), фосфора в газ (III):
Давление: 1 – 1 бар, 2 – 0,1 бар, 3 – 0,01 бар

Видно, что характер зависимости $\alpha_{\text{Si}}^{(\text{спл})} = f(T, P)$ довольно сложный. При сравнительно невысоких и высоких температурах уменьшение давления позволяет увеличить $\alpha_{\text{Si}}^{(\text{спл})}$, а при средних температурах (1600–1800 °C) $\alpha_{\text{Si}}^{(\text{спл})}$ практически не зависит от давления. Снижение давления позволит уменьшить температуру полного перехода фосфора в газ от 1400 до 1100 °C. Негативно уменьшение давления влияет на $\alpha_{\text{Ca}}^{(\text{CaC}_2)}$. Кальций в этом случае переходит в CaC_2 в 2,8 раз больше (от 36,05 до 12,78%).

Значительно влияет давление на содержание кремния в сплаве и количестве получаемого карбида кальция (рис. 5). В технологической области 1600–1800 °C уменьшение давления снижает концентрацию Si в сплаве, а при 1900–2100 °C – увеличивает. Фосфорит марки ФС45 образуется в области *abc* (рис. 6), то есть в температурной области 1900–2080 °C с повышением давления от 0,01 до 1 бар, а ферросилиций марки ФС50 – в температурной области *anfm*, в которой температура составляет 1900–2020 °C, а давление – 0,01–0,1 бар.

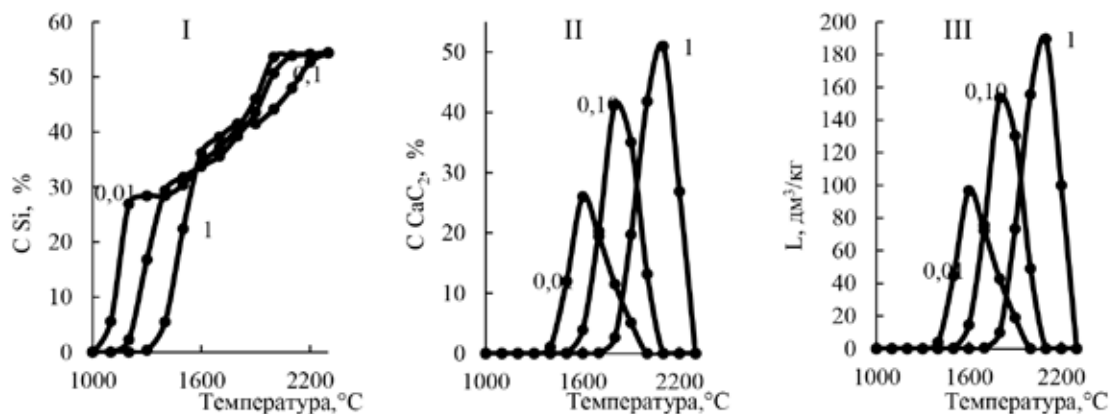


Рис. 5. Влияние температуры и давления на концентрацию кремния в сплаве (I), кальция в техническом карбиде (II) и на литраж карбида (III): Давление: 1 – 1 бар, 2 – 0,1 бар, 3 – 0,01 бар

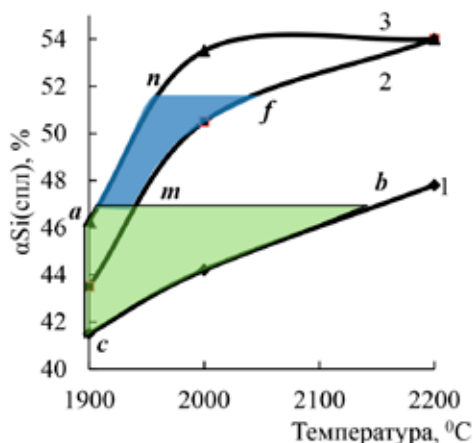


Рис. 6. Условия получения марочного ферросилиция: Давление: 1 – 1 бар, 2 – 0,1 бар, 3 – 0,01 бар

При уменьшении давления от 1 до 0,01 бар концентрация CaC_2 в техническом карбиде кальция и его литраж уменьшается (концентрация от 50,96% до 26,0%, а литраж от 189,57 до 96,73 дм³/кг). Оптимальный вариант значений давления и температуры можно определить из зависимости γ от давления, исходя из поведения четырех элементов (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что по уровню γ влияние давления в области 0,1–1 бар практически однозначно. Однако оптимальным давлением является 1 бар, так как при нем $\alpha\text{Ca}_{(\text{CaC}_2)}$ максимально. Поэтому нецелесоо-

бразно проводить электроплавку фосфоритов при пониженном давлении.

Таблица 2

Влияние давления на максимум перехода элементов в продукты и коэффициент комплексного использования сырья

Давление, бар	1	0,1	0,01
$\alpha\text{Ca}_{(\text{макс})}, \%$	36,05	21,68	12,78
$\alpha\text{Si}_{(\text{макс})}, \%$	65,73	83,24	83,24
$\alpha\text{P}_{(\text{макс})}, \%$	100	100	100
$\alpha\text{Fe}_{(\text{макс})}, \%$	100	100	100
$\gamma, \%$	75,44	76,23	74,04

Из рис. 5 следует, что при переработке фосфоритов Чилисай формируется карбид кальция с максимальным литражом 198,57 дм³/кг. Такой литраж не имеет сортности [10]. Однако его можно использовать в сельском хозяйстве [11, 12]. При внесении 60–120 кг карбида кальция на 1 га подзолистой, суглинистой почвы урожайность огурцов повышается на 30–50% (а эпизодами даже до 94%) [11].

Электроплавкой шихты, состоящей из 62% фосфорита Чилисай, 25% кокса, 13% стальной стружки, при давлении 1 бар был получен ферросилиций и карбид кальция, показанные на рис. 7.

Плотность карбида кальция (II) составляет 5,27 г/см³. Используя выражение [13]:

$$C_{\text{Si}} = 252,405 - 101,849\Pi + 18,209*\Pi^2 - 1,213*\Pi^3. \quad (5)$$

определили, что содержание Si в сплаве составляет 43,8%, а литраж карбида составляет 198 дм³/кг.



Рис. 7. Фотографии ферросплава (I) и карбида кальция (II)

Закключение

На основании полученных результатов при переработке фосфорита месторождения Чилисай можно сделать следующие выводы:

1. В равновесных условиях уменьшение давления от 1 до 0,01 бар:

- увеличивает степень извлечения кремния в сплав и содержание в нем кремния в температурной области 1900–2100 °С, составляя соответственно 83,04 и 53,88 % при давлении 0,01 бар и 2100 °С

- снижает степень извлечения кальция в сплав от 30,05 % (2000 °С) до 12,78 % (1500 °С) и литраж карбида кальция от 189,57 до 96,73 дм³/кг;

- уменьшает температуру полного перехода фосфора в газ от 1400 до 1100 °С;

- существенно не изменяет коэффициент комплексного использования сырья (он изменяется от 74,04 до 76,25 %), однако оптимальным является 1 бар, при котором извлечение кальция в сплав максимально.

2. При электроплавке шихты, состоящей из 62 % фосфорита, 25 % кокса, 13 % стальной стружки, получен ферросплав, содержащий 43,8 % Si, и карбид кальция литражом 198 дм³/кг.

Настоящее исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP14869066).

Список литературы

1. Эвенчик С.Д., Бродский А.А. Технология фосфорных и комплексных удобрений. М.: Химия, 1987. 464 с.

2. Жаксыбаева Г.С., Ошакбаев М.Т., Утегулов Н.И., Керейбаева Г.Х., Садыкова Ж.А. Исследование возможности замены сильных минеральных кислот в технологии производства фосфорных удобрений на угольную кислоту // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2017. № 3–2. С. 172–174.

3. Ершов В.А., Пименов С.Д. Электротермия фосфора. Л.: Химия. 1996. 248 с.

4. Саргелова Э.А., Бочевская Е.Г., Абишева З.С., Загородняя А.Н., Каршигина З.Б., Шарипова А.С. Переработка шлака фосфорного производства с получением минеральных наполнителей и попутным извлечением ценных компонентов // Труды Кольского научного центра РАН. 2019. № 1 (3). С. 302–310.

5. Шевко В.М., Утеева Р.А., Лавров Б.А. Способ переработки фосфорита // Патент РК № 35033. Патентообладатель РГП на ПХВ «ЮКТУ имени М. Ауэзова» МОН РК. 2021. бюл. № 17.

6. Roine A. HSC Chemistry, Metso: Outotec, Pori. 2021. [Электронный ресурс]. URL: www.mogroup.com/hsc (дата обращения: 31.10.2022).

7. Шевко В.М., Сержанов Г.М., Каратаева Г.Е., Аманов Д.Д. Расчет равновесного распределения элементов применительно к программному комплексу HSC-5.1. Программа для ЭВМ. Свидетельство на объект, охраняемый авторским правом РК №1501 от 29 января 2019.

8. Шевко В.М., Аманов Д.Д., Каратаева Г.Е., Айткулов Д.К. Кинетика получения комплексного ферросплава из кремний-алюминийсодержащей опоки // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 10–2. С. 194–196.

9. Козлов К.Б., Лавров Б.А. Получение карбида кальция в дуговой печи и его анализ. СПб.: СПбГИ(ТУ), 2011. 24 с.

10. ГОСТ 1460-2013. Карбид кальция. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2014. 30 с.

11. Макаренко Л.Н. Применение под огурцы карбида кальция. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.cnshb.ru/vniitei/bases/ics/r/95075530.htm?ysclid=1b3hcm714o212572395> (дата обращения: 30.11.2022).

12. Shakar M., Yaseen M., Niaz A., Mahmood R., Iqbal M.M., Naz T. Calcium carbide-induced changes in germination, morpho-phenological and yield traits in cucumber (cucumis sativus). International Journal of Agriculture and Biology. 2016. No. 18 (4). P. 703–709. DOI: 10.17957/IJAB/15.0154.