

УДК 666:661.631

**ПЕРЕХОД ФОСФОРА В ФЕРРОФОСФОР И ФТОРА  
В ГАЗООБРАЗНЫЕ ФТОРИДЫ КАЛЬЦИЯ  
ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ИЗ ФОСФОРИТА ФЕРРОСПЛАВА,  
КАРБИДА КАЛЬЦИЯ И ФОСФОРА**

**<sup>1</sup>Шевко В.М., <sup>1</sup>Утеева Р.А., <sup>2</sup>Лавров Б.А., <sup>1</sup>Бадикова А.Д.**

<sup>1</sup>Южно-Казахстанский университет им. М. Ауезова, Шымкент, e-mail: shevkovm@mail.ru,  
<sup>2</sup>Санкт-Петербургский технический университет, Санкт-Петербург, e-mail: ba\_lavrov@mail.ru

В статье приведены результаты исследований влияния температуры и количества железа на степень извлечения из фосфорита фосфора в феррофосфор и фтора между газообразными и конденсированными фторидами. Исследования проводили методом термодинамического моделирования при помощи программного комплекса HSC-10.0 (модуль Equilibrium Compositions). Установлено, что при взаимодействии смеси фосфоритов с углеродом и железом в небольшом температурном интервале (1000–1500°C) в системе образуются фосфиды  $Fe_2P$ ,  $Fe_3P$ ,  $FeP$ ,  $FeP_2$ , образующие феррофосфор. С повышением количества железа от 17 до 47% переход фосфора из смеси фосфоритов в феррофосфор возрастает. Максимум перехода фосфора в феррофосфор (67,91%) наблюдается при 1300°C и 47% железа. Увеличение в системе железа от 17 до 47% приводит к заметному повышению максимального перехода фосфора в  $Fe_2P$ ,  $Fe_3P$ ,  $FeP$  и незначительному в  $FeP_2$ ; преобладающим фосфидом, в который переходит фосфор, является  $FeP$ . Значительная ( $\geq 50\%$ ) степень перехода фосфора в феррофосфор наблюдается при 1180,6–1358,6°C и 35,6–47% Fe. При температуре 1800–2000°C, когда в системе формируется карбид кальция, не следует ожидать получения кремнистого ферросплава, содержащего фосфор; фтор в этой температурной области будет полностью переходить в газ в виде  $CaF_{2(g)}$  и  $CaF_{(g)}$  и не будет загрязнять карбид кальция.

**Ключевые слова:** фосфориты, термодинамическое моделирование, фосфиды железа, феррофосфор, фториды кальция, карбид кальция, ферросплав, фосфор

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

**TRANSITION OF PHOSPHORUS INTO FERROPHOSPHORUS  
AND FLUORINE INTO GASEOUS CALCIUM FLUORIDES  
DURING THE PRODUCTION OF FERROALLOY, CALCIUM  
CARBIDE AND PHOSPHORUS FROM PHOSPHORITE**

**<sup>1</sup>Shevko V.M., <sup>1</sup>Uteyeva R.A., <sup>2</sup>Lavrov B.A., <sup>1</sup>Badikova A.D.**

<sup>1</sup>South Kazakhstan University named after M. Auezov, Shymkent, e-mail: shevkovm@mail.ru,  
<sup>2</sup>St. Petersburg Technical University, St. Petersburg, e-mail: ba\_lavrov@mail.ru

The article presents the results of studies of the influence of temperature and the amount of iron on the degree of extraction of phosphorus from phosphorite into ferrophosphorus and fluorine between gaseous and condensed fluorides. The studies were carried out by thermodynamic modeling using the HSC-10.0 software package (Equilibrium Compositions module). It has been established that when a mixture of phosphorites interacts with carbon and iron in a small temperature range (1000–1500°C), phosphides  $Fe_2P$ ,  $Fe_3P$ ,  $FeP$ ,  $FeP_2$  are formed in the system, forming ferrophosphorus. With an increase in the amount of iron from 17 to 47%, the transition of phosphorus from a mixture of phosphorites to ferrophosphorus increases. The maximum transition of phosphorus to ferrophosphorus (67.91%) is observed at 1300°C and 47% iron. An increase in the iron system from 17 to 47% leads to a noticeable increase in the maximum transfer of phosphorus to  $Fe_2P$ ,  $Fe_3P$ ,  $FeP$  and a slight increase in  $FeP_2$ ; the predominant phosphide into which phosphorus is converted is  $FeP$ . A significant ( $\geq 50\%$ ) degree of transition of phosphorus to ferrophosphorus is observed at 1180.6–1358.6 °C and 35.6–47% Fe. At a temperature of 1800–2000°C, when calcium carbide is formed in the system, one should not expect to obtain a silicon ferroalloy containing phosphorus; fluorine in this temperature region will completely transform into gas in the form of  $CaF_{2(g)}$  and  $CaF_{(g)}$  and will not contaminate calcium carbide.

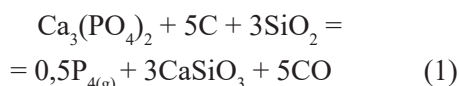
**Keywords:** phosphorites, thermodynamic modeling, iron phosphides, ferrophosphorus, calcium fluorides, calcium carbide, ferroalloy, phosphorus.

*This research is funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (grant no. AP14869066).*

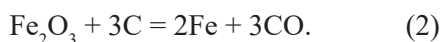
В настоящее время мировое годовое производство фосфора электротермическим методом составляет  $\approx 1$  млн т [1]. В Казахстане ТОО «Казфосфат» ежегодно производит 60–80 тыс. т фосфора. Стабильному развитию фосфорной электротермии в Казах-

стане в значительной степени способствует наличие двух фосфоритоносных бассейнов: Каратауского и Актюбинского, с балансовыми запасами 483 млн т по  $P_2O_5$  [2]. Фосфор из фосфоритов производится в электропечах при температуре 1400–1500°C.

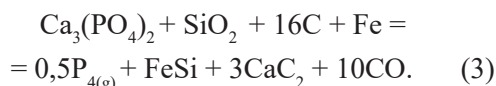
При электротермическом получении фосфора наряду с основной реакцией:



происходит восстановление железа:



Кроме этой реакции, железо поступает в печь с расходуемой оболочкой самоспекающихся электродов. При этом на 1 т фосфора образуется до 600 кг побочного продукта – феррофосфора, в который переходит основное количество железа (до 80%) и частично (до 4–5%) фосфора. Ранее [3, 4] были приведены результаты исследований переработки фосфоритов с одновременным получением в руднотермической электропечи ферросплава, карбида кальция с извлечением фосфора в возгоны. Основой для процесса является реакция:



Было показано влияние температуры, количества железа и углерода на равновесное распределение кремния в сплав, кальция в карбид и фосфора в газ. Тем не менее, в этих работах не приводится анализ влияния технологических параметров на образование фосфидов железа и степень извлечения фосфора в побочный продукт – феррофосфор.

В фосфоритах также содержится 2–2,3% фтора. Из практики электроплавки фосфоритов при 1400–1500°C с получением фосфора [5, с. 259] известно, что большая часть фтора (93–96%) переходит в шлак. В предлагаемой технологии фосфоритов, с получением ферросилиция и технического карбида (вместо шлака), присутствие фтора в карбиде кальция нежелательно, так как при получении ацетилен по реакции  $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$  возможно образование токсичного HF [6, с. 22]. В литературе отсутствует информация о поведении фтора при одновременном получении кремнистого сплава и карбида кальция, от которого во многом зависит экологическая состоятельность разрабатываемого метода.

Цель исследования – определение равновесных термодинамических, технологических параметров, при которых не происходит перехода фосфора в феррофосфор, а фтора – в технический карбид кальция.

В настоящей работе приводятся результаты исследований влияния температуры и количества железа на степень извлечения из смесей фосфоритов фосфора в феррофосфор в виде фосфидов железа, а также

по равновесному распределению фтора между конденсированной и газовой фазой.

### Материалы и методы исследования

Исследования проводили методом компьютерного термодинамического моделирования системы смесь фосфоритов месторождений Чулактау (Каратау) / Чилисай (Актобе) (2:1)– углерод–железо. Фосфориты содержали, масс. %:

– Чулактау: 51,1 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 25,8 SiO<sub>2</sub>, 10,7 CaO, 3,5 CaF<sub>2</sub>, 2,1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,5 MgO;

– Чилисай: 24,0 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 58,8 SiO<sub>2</sub>, 4,8 CaO, 0,8 CaF<sub>2</sub>, 3,7 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,0 MgO. Количество железа изменяли от 17 до 47% от массы фосфорита. А количество углерода было постоянным и составляло 100% от теоретически необходимого для восстановления кремния, железа, фосфора и кальция до CaC<sub>2</sub>.

Для термодинамического моделирования использовали программный комплекс HSC-10.0 Chemistry, разработанный Outokumpu Research Oy (Финляндия), основанный на минимуме свободной энергии Гиббса [7].

### Результаты исследования и их обсуждение

Результаты зависимости равновесной степени распределения фосфора в фосфиды железа от температуры показаны на рисунке 1.

Видно, что в небольшом в температурном интервале 1000–1500°C в системе образуются фосфиды Fe<sub>2</sub>P, Fe<sub>3</sub>P, FeP, FeP<sub>2</sub>. Максимум образования фосфидов железа приходится на 1200–1300°C. При температуре более 1500°C фосфиды железа в системе не образуются. Доминирующим фосфидом железа при 32 и 47% Fe является FeP, а при 17% – FeP<sub>2</sub> и FeP.

Из рисунка 2 следует, что увеличение в шихте железа от 17 до 47% повышает степень максимального извлечения фосфора в Fe<sub>3</sub>P, Fe<sub>2</sub>P, FeP. Заметный переход фосфора в FeP<sub>2</sub> изменяется незначительно (от 13,06 до 16,20%). В таблице 1 и на рисунке 3 приведена информация о суммарном переходе фосфора в феррофосфор.

Видно, что с повышением количества железа переход фосфора из смесей фосфоритов в феррофосфор возрастает. Максимум этого перехода (67,91%) наблюдается при 1300°C и 47% железа. При температуре более 1500°C фосфиды железа в исследуемой системе не образуются.

На основе рисунка 3, таблицы 2 и по [8] нашли уравнение регрессии влияния температуры и железа на степень перехода фосфора в феррофосфор.

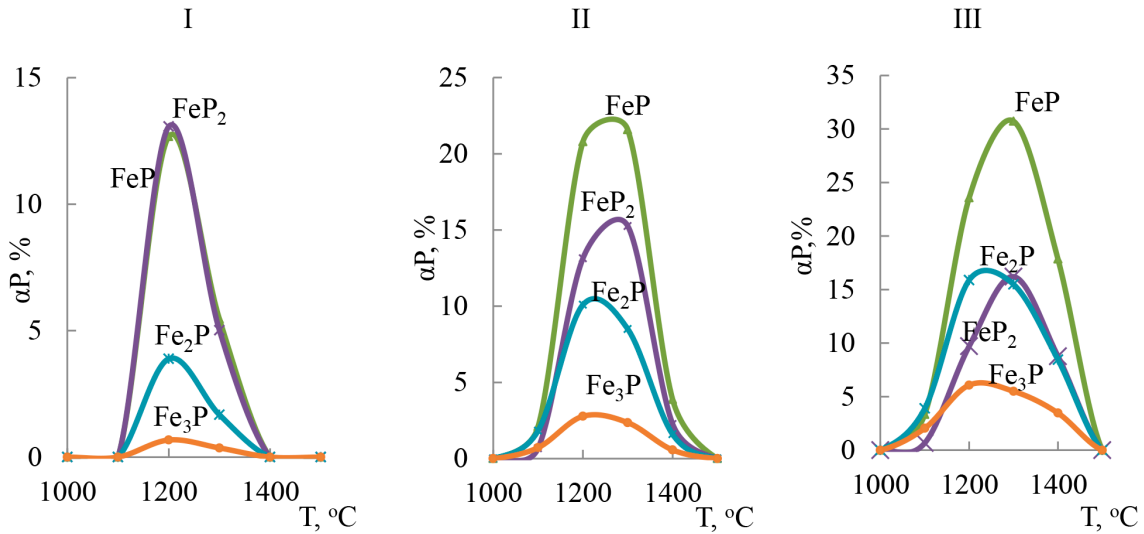


Рис. 1. Влияние температуры и железа на равновесную степень распределения фосфора между фосфидами железа в системе «смесь фосфоритов – углерод – железо»: железо: I – 17%, II – 32%, III – 47%

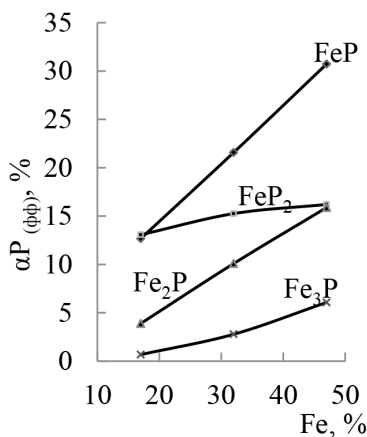


Рис. 2. Влияние железа на максимальную степень извлечения фосфора в фосфиды железа

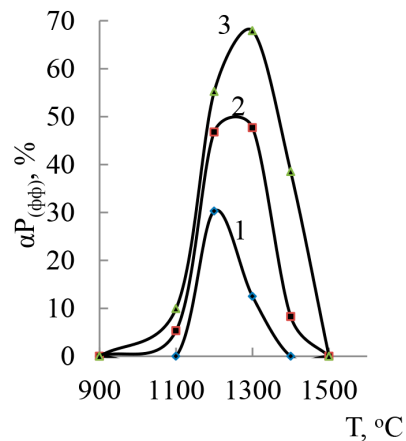


Рис. 3. Влияние температуры и железа на степень извлечения фосфора в феррофосфор: количество железа, %: 1 – 17; 2 – 32; 3 – 47

Таблица 1

Влияние температуры и железа на степень извлечения фосфора в феррофосфор, %

| T, °C | 900 | 1100 | 1200  | 1300  | 1400  | 1500 | 1700 | 1900 | 2200 |
|-------|-----|------|-------|-------|-------|------|------|------|------|
| 17%Fe | 0   | 0    | 30,30 | 12,51 | 0     | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 32%Fe | 0   | 5,32 | 46,80 | 47,69 | 8,30  | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 47%Fe | 0   | 9,93 | 55,23 | 67,92 | 38,54 | 0    | 0    | 0    | 0    |

$$\alpha P_{(фф)} = -2430,1 + 4,102 \cdot T - 3,52 \cdot Fe - 4,62 \cdot 10^{-3} \cdot Fe^2 - 1,65 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 3,98 \cdot T \cdot Fe \cdot 10^{-3}. \quad (4)$$

По методикам [8, 9], с использованием уравнения 4, были получены объемные и плоскостные изображения влияния температуры и железа на степень перехода фос-

фора в феррофосфор. Из рисунка 4 видно, что значительный (≥50%) переход фосфора в феррофосфор происходит в области *abcd* (при 1180,6–1358,4°C и 35,6–47% Fe).

Матрица планирования исследований и их результаты

| №  | Переменные       |        |                 |       | $\alpha P_{(фф)}, \%$ |
|----|------------------|--------|-----------------|-------|-----------------------|
|    | Кодированный вид |        | Натуральный вид |       |                       |
|    | X1               | X2     | T, °C           | Fe, % |                       |
| 1  | -1               | -1     | 1144            | 42,6  | 18,49                 |
| 2  | +1               | -1     | 1359            | 21,4  | 11,0                  |
| 3  | -1               | +1     | 1144            | 17,0  | 34,0                  |
| 4  | +1               | +1     | 1359            | 17,0  | 44,5                  |
| 5  | +1,414           | 0      | 1403            | 32,0  | 9,98                  |
| 6  | -1,414           | 0      | 1099            | 32,0  | 7,91                  |
| 7  | 0                | +1,414 | 1251            | 17,0  | 62,46                 |
| 8  | 0                | -1,414 | 1251            | 46,9  | 27,73                 |
| 9  | 0                | 0      | 1251            | 32,0  | 46,14                 |
| 10 | 0                | 0      | 1251            | 32,0  | 46,14                 |
| 11 | 0                | 0      | 1251            | 32,0  | 46,14                 |
| 12 | 0                | 0      | 1251            | 32,0  | 46,14                 |
| 13 | 0                | 0      | 1251            | 32,0  | 46,14                 |

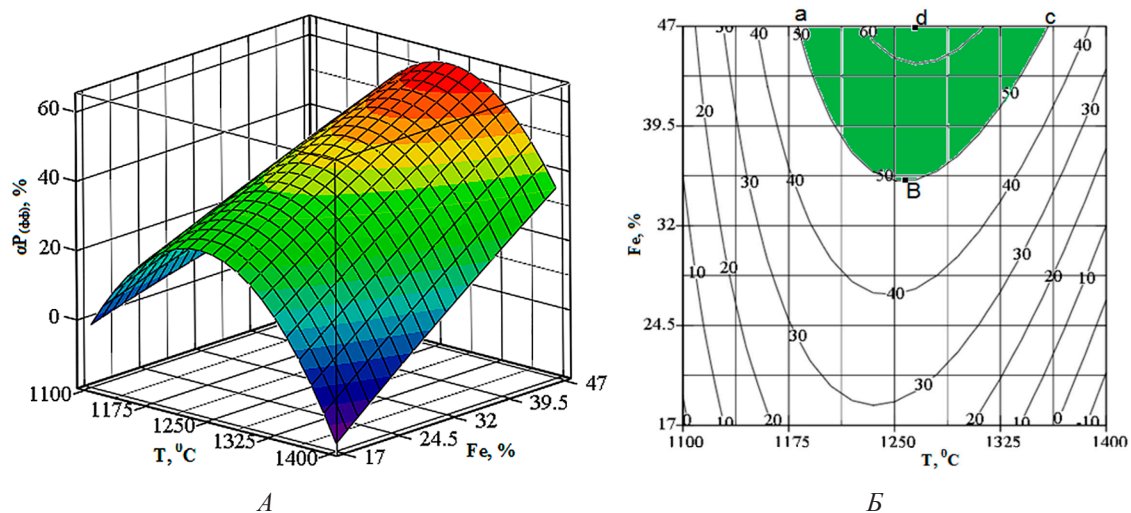


Рис. 4. Влияние температуры и железа на степень перехода фосфора в феррофосфор<sup>^</sup>  
 А – Объемное изображение, Б – Плоскостное изображение

Таблица 3

Влияние температуры и содержания железа на равновесную степень распределения фтора (%) при взаимодействии смесей фосфоритов с углеродом и железом

| T, °C | 17%Fe            |                      |        |        | 47%Fe            |                      |        |        |
|-------|------------------|----------------------|--------|--------|------------------|----------------------|--------|--------|
|       | CaF <sub>2</sub> | CaF <sub>2</sub> (r) | CaF(r) | F(r)*  | CaF <sub>2</sub> | CaF <sub>2</sub> (r) | CaF(r) | F(r)*  |
| 1300  | 99,98            | 0,019                | <0,001 | 0,019  | 99,982           | 0,018                | <0,001 | 0,018  |
| 1500  | 99,428           | 0,565                | 0,007  | 0,572  | 99,413           | 0,579                | 0,003  | 0,587  |
| 1600  | 97,878           | 2,056                | 0,066  | 2,122  | 97,849           | 2,085                | 0,066  | 2,151  |
| 1700  | 91,945           | 7,375                | 0,680  | 2,055  | 91,774           | 7,541                | 0,685  | 8,226  |
| 1800  | 68,632           | 23,488               | 5,880  | 31,368 | 68,175           | 26,012               | 5,813  | 31,825 |
| 1900  | 0,0              | 67,638               | 32,342 | 100,0  | 0,0              | 67,495               | 32,505 | 100,0  |
| 2000  | 0,0              | 42,660               | 57,340 | 100,0  | 0,0              | 40,151               | 59,849 | 100,0  |

\* F(r) =  $\Sigma CaF_2(r)$  и CaF(r).

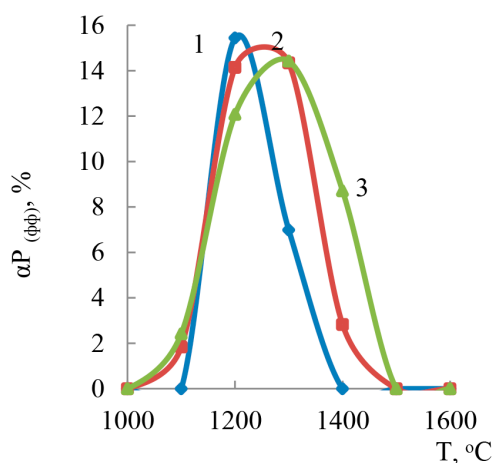


Рис. 5. Влияние температуры и железа на  $\alpha P_{(фф)}$ , %  
Цифры у линий – количество железа, %:  
1 – 17; 2 – 32; 3 – 47

На рисунке 5 показано изменение концентрации фосфора в феррофосфоре. Видно, что концентрация этого элемента не превышает 16%. Максимальная концентрация (15,44%) отмечается при 1200°C в присутствии 17% железа.

Видно, что при  $T \geq 1500^\circ\text{C}$  в сплаве фосфор отсутствует. Следовательно, в разработанной технологии образующийся при более высокой температуре (1800–2000°C) ферросплав не будет содержать фосфор.

В таблице 3 показано изменение степени перехода фтора в конденсированный и газообразные фториды кальция.

Из таблицы 3 видно, что конденсированный  $\text{CaF}_2$  в системе исчезает при  $T > 1800^\circ\text{C}$ , а полный переход фтора в газовую фазу в виде  $\Sigma\text{CaF}_{2(g)}$  и  $\text{CaF}_{(g)}$  наблюдается при 1900°C и более высокой температуре. Причем первоначально фтор преимущественно (до 1900°C) переходит в газ в виде  $\text{CaF}_{2(g)}$ , а затем в виде  $\text{CaF}_{(g)}$ . Общая степень перехода фтора в газовую фазу ( $\alpha F(\text{газ})$ ) в виде  $\Sigma\text{CaF}_{2(g)}$  и  $\text{CaF}_{(g)}$  не зависит от количества железа. Основным фактором при этом является температура. Зависимость  $\alpha F(\text{газ}) = f(T)$  имеет вид:

$$\alpha F(\text{газ}) = -13480 + 25,401 \cdot T - 0,0159 \cdot T^2 + 3,310 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \quad (5)$$

Имея в виду, что совместное одновременное получение кремнистого сплава, карбида кальция и отгонка фосфора из смеси фосфоритов происходит при 1900–2000°C, можно предположить, что фтор при этом не будет концентрироваться в техническом карбиде кальция, а будет переходить в газ совместно с фосфором. Затем фтор будет

осаждаться с котельной пылью в электрофильтрах.

### Выводы

На основании полученных результатов по равновесному распределению фосфора в феррофосфор и фтора между конденсированной и газовой фазой можно заключить, что:

- фосфиды фосфора  $\text{FeP}_2$ ,  $\text{FeP}$ ,  $\text{Fe}_2\text{P}$  и  $\text{Fe}_3\text{P}$  образуются в температурном интервале 1000–1500°C;

- увеличение в системе содержания железа от 17 до 47% приводит к заметному повышению максимального перехода фосфора в  $\text{Fe}_3\text{P}$ ,  $\text{Fe}_2\text{P}$ ,  $\text{FeP}$  и незначительному – в  $\text{FeP}_2$ ; преобладающим фосфидом, в который переходит фосфор, является  $\text{FeP}$ ;

- значительная ( $\geq 50\%$ ) степень перехода фосфора в феррофосфор наблюдается при 1180,6–1358,6°C и 35,6–47% Fe;

- при температуре 1800–2000°C, когда в системе формируется карбид кальция, не следует ожидать получения кремнистого ферросплава, содержащего фосфор; фтор в этой температурной области будет полностью переходить в газ в виде  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaF}$  и не будет загрязнять карбид кальция.

### Список литературы

1. Шевко В.М., Бадикова А.Д., Тулеев М.А., Каратаева Г.Е., Утеева Р.А. Термодинамическое и экспериментальное исследование влияния температуры и давления на получение кремнистого сплава, карбида кальция и газообразного фосфора из фосфоритов Чилисай // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2022. № 12. С. 92-97.
2. Hou C., Li L., Hou L., Liu B., Gu S., Yao Y., Wang H. Sustainable and clean utilization of yellow phosphorus slag (YPS): Activation and preparation of granular rice fertilizer // Materials. 2021. № 14 (8). P. 2080.
3. Shevko V.M., Uteeva R.A., Badikova A.B., Karataeva G.E., Bitanova G.A. Production Of Ferroalloys, Calcium Carbide, And Phosphorus From High-Silicon Phosphorite // Rasayan Journal of Chemistry. 2023. Vol. 16, No. 2. P. 955-963.
4. Shevko V.M., Badikova A.D., Uteeva R.A. Interaction of tricalcium phosphate with products of carbothermic reduction of silicon oxide // Metalurgija. 2023. Vol. 62. № 3-4. P. 447-450.
5. Богданов С.П., Козлов К.Б., Лавров Б.А., Соловейник Э.Я. Электротермические процессы и реакторы. СПб.: Проспект науки, 2009. 424 с.
6. Бажиров Н.С., Битемиров М.К. Комплексная экологически безопасная переработка шлаковых отходов фосфорного производства. Алматы: Гылым, 1998. 136 с.
7. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for windows. Chemical reactions and equilibrium software with extensive thermochemical database. Pori: Outokumpuresearch, 2021.
8. Гринфельд Г.М., Моисеев А.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. Комсомольск-на-Амуре: ФГБОУ ВПО КНАГТУ, 2014. 75 с.
9. Инков А.М., Тапалов Т., Умбетов У.У., Ху Вен Цен В., Ахметова К.Т., Дьякова Е.Т. Методы оптимизации: электронная книга. Шымкент: ЮКТУ, 2003. 285 с.