

## АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИКИ ПРОЦЕССОВ ДИССОЦИАЦИИ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРИФОСФАТА КАЛЬЦИЯ УГЛЕРОДОМ

*Изложены данные краткого анализа развития научных подходов в ретроспективных и современных публикациях к изучению термодинамики процессов термической диссоциации и восстановления фосфата кальция окисью углерода и твердым углеродом при взаимодействии чистых фаз и природных фосфатов с участием кремнезема и глинозема. Отмечены различные интерпретации результатов термодинамических расчетов опытных данных и основной вклад П.В. Гельда и О.А. Есина в критический анализ литературных данных, опубликованных до 1957. Приведены отличительные особенности развивавшиеся в последующие годы представления о термодинамике и механизме восстановления трикальцийфосфата и промежуточных соединений применительно к температурно-временным условиям получения фосфора электротермическим способом. Результаты использованы для термодинамического моделирования процесса выплавки феррофосфора в дуговых электропечах с использованием фосфорита украинских месторождений.*

*Фосфат кальция, диссоциации, углерод, восстановление, ретроспективные исследования, флюсы, фосфор, феррофосфор, термодинамическое моделирование.*

*Викладено дані короткого аналізу розвитку наукових підходів у ретроспективних та сучасних публікацій до вивчення термохімії і термодинаміки процесів термічної дисоціації та відновлювання фосфату кальцію окисом вуглеця та твердим вуглецем при взаємодії чистих фаз і природних фосфатів з участю кремнезему та глинозему. Відмічені різноманітні інтерпретації результатів термодинамічних розрахунків дослідних даних і основний вклад П.В. Гелька та О.А. Єсіна в критичний аналіз літературних даних, що були опубліковані до 1957 року. Приведені відмітні особливості, що розвивались у послідовні роки, представлення про термодинаміку і механізм відновлювання трикальційфосфату і проміжних сполук стосовно до температурно-часових умовах отримання фосфору електротермічним способом. Результати використані для термодинамічного моделювання процесу виплавки ферофосфору у дугових електропечах з використанням фосфориту українських родовищ.*

*Фосфат кальцію, дисоціація, вуглець, відновлювання, ретроспективні дослідження, флюси, фосфор, ферофосфор, термодинамічне моделювання.*

*Data of brief analysis of the development of scientific approaches in retrospective and modern publications concerning thermochemistry and thermodynamics of calcium phosphate thermal dissociation and reduction with carbon oxide and solid carbon while pure phases and natural phosphate interact in the presence of silica and alumina are provided. Both various interpretations of thermodynamic assessments based on experimental data and significant contribution of Geld P.V. and Yesin O.A. into critical analysis of theoretical data which were published till 1957 have been presented. Distinct ways of further developing conceptions of thermodynamics and mechanism for three-calcium-phosphate and intermediate compounds reduction which can be applied to thermal-temporary conditions of obtaining phosphorus in electro-thermal way have been described. The data have been used for thermodynamic modeling of ferrophosphorus melting process in terms of electric-arc furnaces using phosphorite from Ukrainian deposits.*

*Calcium phosphate, dissociation, carbon, reduction, retrospective research, flux, phosphorus, ferrophosphorus, thermodynamic modeling.*

### 1. Постановка задачи работы

В научно-технической литературе металлургического направления фосфор рассматривается, как правило, вредной примесью в сталях, чугунах и стальных отливках. Вместе с тем в группе ряда марок стали, (например, автоматных сталях) и чугунов стандартами предусмотрено

повышенное содержание фосфора. Для легирования металла применяют феррофосфор, производство которого в нашей стране отсутствует. Мировое производство электротермического фосфора в электропечах его возгонкой и попутным получением феррофосфора основано на использовании фосфоритов. Аналитический обзор опубликованных в литературе данных не выявил работы получения феррофосфора с использованием отечественных фосфоритов. Выполненные нами исследования, позволили установить, что фосфорит Малокамышеватского (участок «Перемога») Харьковской обл. [1] месторождения по химическому и минералогическому составам может рассматриваться как сырье для выплавки феррофосфора [2].

Изложенное выше подтверждает актуальность настоящей работы, результаты которой могут быть использованы для моделирования процесса получения феррофосфора с применением Малокамышеватского фосфорита углеродовосстановительной плавкой в ферросплавных печах.

## 2. Анализ данных о термической диссоциации фосфата кальция

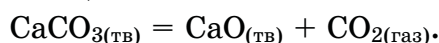
Трикальций фосфат  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  является основным фосфорсодержащим веществом рудной породы, называемой фосфоритом [3, 4]. Он сложен преимущественно природным минералом франколитом (карбонат-фторапатит)  $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6$ . Реже встречается бесфосфористый минерал даллит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4 \cdot \text{CO}_3)_3(\text{OH})$ , в котором может содержаться до 6% мас.  $\text{CO}_2$  [4].

При нагревании фосфорита происходят сложные процессы удаления влаги, потери  $\text{CO}_2$ , а при высоких температурах могут происходить и более глубокие изменения в составе фосфатного вещества. Рассмотрению термодинамических данных о процессах восстановления фосфата кальция в работе предшествует анализ различных научных подходов и результатов термодинамических расчетов о термической диссоциации собственно  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Наиболее обстоятельный критический анализ ретроспективных исследований с учетом влияния различных факторов на процессы, происходящие при получении фосфора из фосфата кальция (фосфитов), выполнен в известной специалистам фундаментальной монографии П.В. Гельда и О.А. Есина [5]. Приведенные ниже материалы анализа термодинамических данных цитируются в основном по приведенной монографии, изданной в 1957 г. Анализ данных, изложенных в последующих разделах настоящей статьи, основаны на вышедших публикациях в последующие годы, вплоть до текущего времени.

Процесс термической диссоциации фосфата кальция П.В. Гельд и О.А. Есин [5] представили реакцией



По оценке авторов [5] этот процесс во многом схож с термической диссоциацией карбоната кальция



При условии, что фосфат кальция  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и оксид кальция представляют самостоятельные фазы, рассматриваемая схема термической диссоциации фосфата кальция является моновариантной. Из этого следует, что упругость диссоциации (т.е. парциальное давление газообразного оксида фосфора ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ )) является функцией только температуры

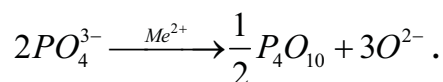
$$P_{\text{P}_4\text{O}_{10}}^{0,5} = K = \varphi(T).$$

Качественный анализ приведенного выше равновесия реакции термической диссоциации, выполненный авторами [5], показал, что константу равновесия следует представлять уравнением

$$\lg K = \lg P_{\text{P}_4\text{O}_{10}}^{0,5} = -\frac{\Delta H^\circ}{4,575T} + 0,875 \lg T + 0,5i_{\text{P}_4\text{O}_{10}}.$$

Из приведенного уравнения следует, что парциальное давление  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  (т.е. упругость диссоциации фосфата кальция) зависит и от температуры и от энтальпии процесса. Важно отметить особенность поведения фосфатов щелочноземельных элементов, например, фосфатов\*  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$  и некоторых других элементов. Установлено [5], что фосфаты  $\text{Ba}$ ,  $\text{Si}$  и  $\text{Ca}$  при температурах металлургических процессов практически термически не диссоциируют, тогда как фосфаты переходных металлов  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$  и других элементов могут термически диссоциировать.

Как известно, в фосфатах фосфор находится в виде аниона  $\text{PO}_4^{3-}$ . Собственно процесс диссоциации фосфата по П.В. Гельду и О.А. Есину [5] может быть представлен химической схемой



Тетраэдрический анион  $\text{PO}_4^{3-}$  в силовом поле катиона  $\text{Me}^{2+}$  может разлагаться при повышении температуры, способствующей «отрыв» иона кислорода  $\text{O}^{2-}$  от фосфор-катионной группировки. Причем отрыв иона  $\text{O}^{2-}$  от аниона  $\text{PO}_4^{3-}$  термодинамически тем вероятнее «...чем сильнее поляризующее поле, создаваемое катионом  $\text{Me}^{2+}$ , чем больше теплота образования соответствующего оксида и меньше энергия, затрачиваемая на диссоциацию фосфата». Приведенные данные подтверждаются табулированными величинами расчетов взаимосвязи термодинамической прочности оксидов и соответствующих фосфатов.

Цитируемые положения о термической диссоциации оксидов фосфатов основаны на литературных данных, относящихся не позже 1957г. В настоящей работе сравнительные исследования проведены с использованием термодинамических данных по О. Кубашевскому и С.Б. Олкокку [6] (1982г.) и представлены в табл. 1. В источнике данные приведены в кал/г-моль вещества.

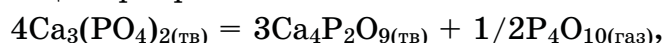
\* Известны фосфатные минералы: фосфорферрит  $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; фосформанган (триплит)  $(\text{Mn}, \text{Fe}^{2+})_2[\text{F} | \text{PO}_4]$  и др. [3, 4]

Таблица 1.

Термодинамические свойства оксидов и фосфатов щелочноземельных и некоторых других элементов

Катион Me <sub>2+</sub>	Ионный радиус r <sub>Me<sup>2+</sup></sub>	-ΔH <sup>o</sup> <sub>MeO</sub>		-ΔH <sub>Me<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></sub> , кДж/моль [5]	$\frac{-\Delta H_{Me_3(PO_4)_2}}{-\Delta H_{MeO}}$
		[6]	[5]		
Ba <sup>2+</sup>	0,143	553,0	527	946,7	1,79
Sr <sup>2+</sup>	0,127	591,4	589	820,5	1,39
Ca <sup>2+</sup>	0,106	633,6	631	685,5	1,08
Mg <sup>2+</sup>	0,78	606,6	589	601,0	1,02
Mn <sup>2+</sup>	0,91	384,7	397	390,3	0,98
Fe <sup>2+</sup>	0,83	264,1	269	269,6	1,0

Расчеты [5] показали, что при температурах металлургических процессов непосредственная диссоциация чистого Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> термодинамически маловероятна. Это положение распространяется и на процесс термической диссоциации Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> с образованием чистого оксида фосфора и тетракальций фосфата



поскольку ΔH этой реакции (786,25 кДж/моль) не существенно отличается от реакции диссоциации Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> с образованием CaO и P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (764,5 кДж/моль).

Выводы из данных о термодинамическом анализе малой вероятности реакции термической диссоциации фосфата кальция подтверждаются результатами экспериментов многих исследователей. Так, нагреванием Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при 1400°C в вакууме (10<sup>-6</sup> мм рт.ст.) Е.Е.Бабкин, К.И. Загвоздкин и Ю.М. Рабинович [7] не наблюдали потери исходного веса образцов фосфора.

Влияние SiO<sub>2</sub> на термическую диссоциацию Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. В ретроспективе обстоятельно исследовали влияние SiO<sub>2</sub> на термическую стойкость фосфата кальция. Предполагалось, что поскольку взаимодействие CaO с SiO<sub>2</sub> сопровождается образованием термодинамически стойких силикатов (например, CaO<sub>(тв)</sub> + SiO<sub>2(тв)</sub> = CaSiO<sub>3(тв)</sub> ΔH = -90,91 кДж/моль, что должно повысить термодинамическую вероятность выхода P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.

Исследована термодинамика реакции взаимодействия чистого фосфата с кремнеземом в широком температурном интервале от 298 до 3000°C:



Зависимость логарифма константы равновесия этой реакции от температуры представлена уравнением

$$\lg K = \frac{1}{2} \lg P_4O_{10} = -\frac{25716}{T} + 0,8751 \lg T + 1,75.$$

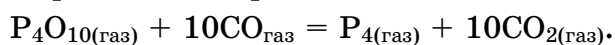
Расчеты по этому уравнению значения логарифма парциального давления P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> при температурах 1000, 1500 и 2000°C соответственно равны:

температура, °С	1000	1500	2000
lgP <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	-42,68	-25,22	-16,42

Анализ данных по приведенному уравнению позволил заключить, что хотя участие кремнезема в реакции повышает равновесное давление P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, но абсолютное значение его остается «...настолько малой величиной, что не позволяет говорить о реальном разложении фосфата кальция даже при очень высоких температурах» [5].

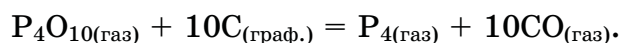
### 3. Анализ термодинамических данных о восстановлении P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> и фосфата кальция СО<sub>ГАЗ</sub> и твердым углеродом

В ретроспективе значительное внимание исследователи уделяли вопросам теории восстановления пятиоксида фосфора и фосфата кальция окисью углерода и углеродом. Процесс восстановления P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> окисью углерода может быть представлено реакцией:



Приведенная реакция представляет балансовую схему процесса поскольку он развивается ступенчато с промежуточным образованием окислов фосфора низших степеней окисления. Сложность и ступенчатость процесса восстановления P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> и, следовательно, фосфата кальция окисью углерода подтверждается тем, что продуктами реакций является не только элементарный фосфор, но и его низшие оксиды. Важно отметить еще одну особенность восстановления P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> окисью углерода. В 1929 г. Э.В. Брицке и Н.Е. Пестов [8] основные полученные результаты экспериментов обосновали тем, что при изменении температурных условий возможен обратный процесс окисления фосфора до P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> двуокисью углерода. Вместе с тем, П.В. Гельд и О.А. Есин [5] отмечали, что эти объяснения вряд ли можно считать убедительными.

Восстановление P<sub>4</sub>O<sub>10(газ)</sub> твердым углеродом можно представить реакцией:



Равновесия этой реакции выполнены для температур выше 800°С, при которых концентрация СО<sub>2</sub> относительно невелика. Оценочные расчеты подтверждают термическую вероятность восстановления P<sub>4</sub>O<sub>10(газ)</sub> твердым углеродом до P<sub>4(газ)</sub>.

Расчет равновесного состава газовой фазы авторы [5] производили, решая совместно систему уравнений

$$K_p = \frac{P_{P_4} \cdot P_{10}^{10}}{P_{P_4O_{10}}} - \phi_1(T) \text{ (для приведенной выше реакции),}$$

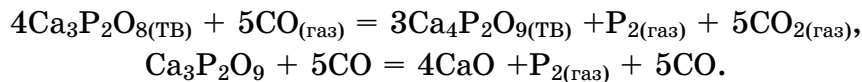
$$K_{C,CO,CO_2} = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = \phi_2(T) \text{ (для реакции } CO_2 + C = 2CO),$$

$$K_p = \frac{P_2^2}{P_{P_4}} = \phi_3(T) \text{ (для реакции } P_4 = 2P_2).$$

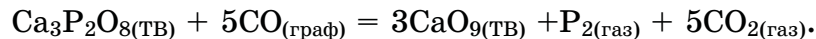
Решением системы уравнений были вычислены три парциальных давления из пяти переменных ( $P_{P_2}$ ,  $P_{P_4}$ ,  $P_{P_4O_{10}}$ ,  $P_{CO}$  и  $P_{CO_2}$ ).

Для выбора рациональных технологических параметров процесса выплавки феррофосфора с использованием фосфорита представляют интерес результаты термодинамического анализа восстановления  $Ca_3P_2O_8$  окисью углерода и твердым углеродом.

Исходя из положения ступенчатого характера процесса восстановления фосфата реакции восстановления  $Ca_3P_2O_8$  окисью углерода имеют вид

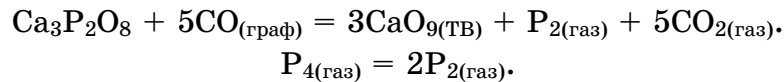


Суммарно процесс описывается реакцией



При этом авторы обращают внимание на необходимость учета реакции  $P_{4(газ)} = 2P_{2(газ)}$ .

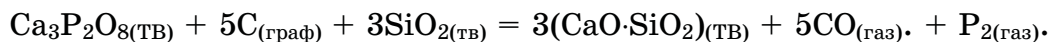
Основной вывод сводится к тому, что из-за относительно небольших концентраций  $CO_2$  и  $P^2$  в газовой фазе, восстановление фосфата с помощью  $CO$  не может быть реализовано с показателями, подходящими для промышленного получения фосфора. Как и при термодинамической анализе процесса восстановления фосфата  $CO$ , в случае анализа реакции с твердым углеродом, необходимо учитывать две реакции



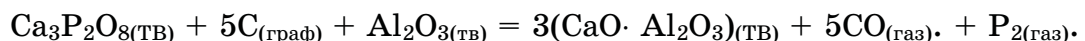
Вместе с тем термодинамическим анализом этих реакций установлено [5], что до 1700 К парциальным давлением  $P_{P_4}$ , можно пренебрегать из-за его малого значения.

Таким образом, рассмотренные данные показывают, что при моделировании процессов выплавки феррофосфора парциальное давление  $P_{P_4}$  как бы можно не учитывать. Но как будет показано ниже, при наличии в шихте  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  создаются условия для повышения парциального давления  $P_{4(газ)}$ .

При наличии  $SiO_2$  в составе восстанавливаемой шихты взаимодействие фосфата кальция с углеродом может быть представлена следующей реакцией



В фосфатной породе наряду с  $SiO_2$  присутствует  $Al_2O_3$  (глина). Оксид  $Al_2O_3$  как и  $SiO_2$  также может взаимодействовать с  $CaO$  и тогда реакция восстановления фосфата кальция с участием  $Al_2O_3$  примет вид



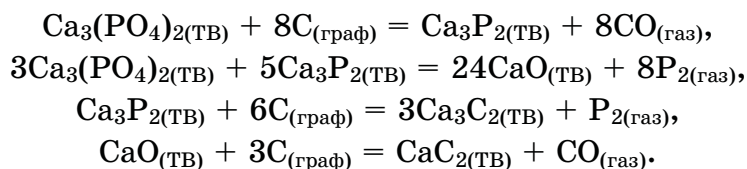
Проанализировав результаты термодинамических расчетов приведенных реакций восстановления фосфата кальция твердым углеродом с участием  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ , авторы [5] заключили, что наличие в реакционной смеси  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  повышает общее давление пара фосфора, хотя влияние

$Al_2O_3$  в сравнении с  $SiO_2$  несколько менее эффективно. В опытах по получению фосфора и одновременно глиноземистого цемента было установлено, что при  $1400^\circ C$  и прочих равных условиях замена  $SiO_2$  на  $Al_2O_3$  понижает количество полученного фосфата на 6-7%.

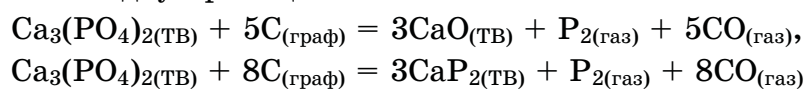
Следует отметить заключение о том, что если восстановление фосфата кальция твердым углеродом ведется с участием  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ , то парциальное давление  $P_{P_4}$  значительно повышается, и что отмеченные выше несущественные значения  $P_{P_4}$  для систем  $Ca_3P_2O_8-CO-P_2-CaO-CO_2$ ,  $Ca_3P_2O_8-C-P_4-P_2-CaO-CO$  становится существенным. Причиной повышения парциального давления  $P_{P_4}$  является тот факт, что  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  сдвигают равновесие реакций в сторону выхода фосфора и тем самым способствуют ассоциации его молекул.

Не менее важно обратить внимание на заключение авторов о том, что «...температура начала реакции является достаточно сложной функцией, зависящей не только от состава газа, но и от условий его удаления из реакционной зоны».

Сложность термодинамического анализа процесса восстановления фосфата  $CO$  и твердым углеродом, в том числе и в присутствии флюсов  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и др. окислов, обусловлена образованием в этой сложной по исходным составам и продуктам плавки фосфорита еще и образованием промежуточных фаз (соединений) по реакциям:



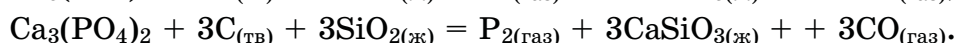
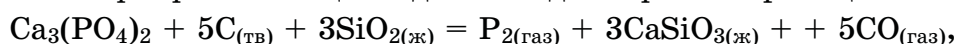
Важность той или иной из приведенных реакций в суммарном цикле восстановительного процесса образования  $P_{2(газ)}$  исследователи оценивают по-разному. Так, по [9] важнейшими промежуточными реакциями при образовании фосфора являются первые две из приведенных выше четырех реакций. П.В. Гельд и О.А. Есин сравнили полученные ими значения констант равновесия двух реакций:



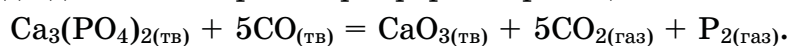
и заключили, что реакция восстановления фосфата кальция до фосфора термодинамически более предпочтительна, чем до фосфида  $Ca_3P_2$ . Результаты экспериментов, полученные [9], критически проанализированы П.В. Гельдом и О.А. Есиным [5, стр. 582-585]. Одним из недостатков данных [9] заключается в том, что они основываются на предположении о двухатомности молекул фосфора. Допуская наличие в газовой фазе при высоких температурах молекул фосфора впервые должная критическая оценка работы немецких исследователей [9], которая повсеместно в течении двух десятков лет только характеризовалась положительно была дана Н.Н. Постниковым [10].

#### 4. Анализ термодинамических и экспериментальных исследований по восстановлению трифосфата кальция углерода, выполненных В 60-90гг

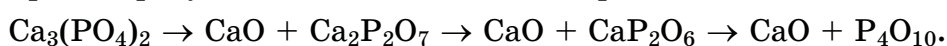
В сборнике научных трудов УНИХИМа «Элементарный фосфор и его переработки» обобщены результаты многоплановых промышленных опытов по получению фосфора возгонкой при восстановительной плавке фосфитов в дуговых электропечах. В рамках задачи настоящей работы представляет интерес статья Д.А. Патрушева [11], в которой проанализированы 15 балансовых и промежуточных реакций получения электротермического фосфора. Отмечено, что при нормальном ходе печи преимущественное восстановление фосфата кальция идет в жидкой фазе по реакциям:



Со ссылкой на работу Н.Н. Постникова [10] автор [11] заключил, что выводы о непосредственном участии в восстановлении фосфата кальция окисью углерода до элементарного фосфора по реакции



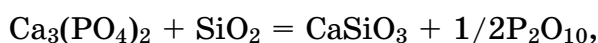
В исследованиях Р.Г. Азизова и С.И. Вольфовича доминирующую роль в сложном процессе восстановления трифосфата кальция выполняет  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , который образуется последовательно в процессах:



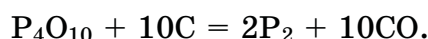
Роль кремнезема в балансовой реакции



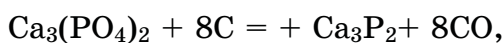
эти авторы связывают с тем, что он способствует образованию  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  по реакции



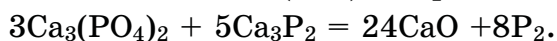
а фосфор ( $\text{P}_2$ ) появляется вследствие твердофазного восстановления  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  углеродом по реакции



По представлениям других авторов в этом сложном процессе важное значение имеет образование промежуточного соединения ( $\text{Ca}_3\text{P}_2$ ) по реакции

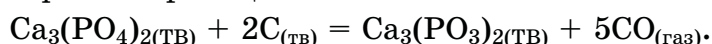


которое может взаимодействовать с  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  по реакции



Как было показано П.В. Гельдом и О.А. Есиным [5] этот процесс термодинамически не реализуется.

В.А. Ершов и др. [12] отстаивают многозвенную схему восстановления  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . На первой стадии происходит восстановление тетрафосфата кальция до трифосфата по реакции



На следующих стадиях трифосфат кальция взаимодействует с углеродом и  $\text{SiO}_2$ , что приводит к получению фосфора и силиката кальция. При этом восстановление фосфора происходит через низшие его оксиды.



Заслуживают внимание данные анализа, выполненные Д.И. Крикливым [13]. По его оценке исследователями накоплено достаточно данных для вывода о том, что оксиды  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др. не могут вытеснять  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  из  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  вплоть до 3000 К. Иными словами  $\text{SiO}_2$  и др. оксиды не участвуют в первичных стадиях восстановления фосфата, т.е. вытесняют  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

В работах Д.И. Крикливого роль  $\text{SiO}_2$  и др. флюсующих оксидов сводится к понижению активности  $\text{CaO}$ , связывая этот оксид в соответствующие силикаты, и что оксид фосфора может взаимодействовать не только с  $\text{CaO}$ , но и с  $\text{SiO}_2$  с образованием силикофосфатов.

Т.У. Tien, Ф.А. Hummel [14] установили, что в системе  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  не существует [15].

По Д.И. Крикливому наиболее вероятным механизмом на первой стадии взаимодействия  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  с углеродом является образование  $\text{Ca}_3(\text{PO}_3)_2$ . На последующих стадиях значительная роль отводится образованию и участию в реакциях  $\text{P}_4\text{O}_6$ , который в отличие от  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  может появиться в процессе вследствие вытеснения его ( $\text{P}_4\text{O}_6$ ) из  $\text{Ca}_3(\text{PO}_3)_2$  кремнеземом. На заключительной стадии появление элементарного фосфора может быть следствием реакции восстановления ( $\text{P}_4\text{O}_6 + 6\text{C} = 2\text{P}_2 + 6\text{CO}$ ) и диспропорционирования ( $\text{P}_4\text{O}_6 = 0,8\text{P}_2 + 0,6\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) [13].

В приведенных выше литературных источниках по восстановлению трифосфата кальция углеродом не обращается внимание на наличие в газовой фазе молекул  $\text{P}_4$  кроме  $\text{P}_2$ . В связи с этим остается неясным отношения авторов приведенных публикаций по восстановлению трифосфата кальция углеродом в присутствии  $\text{SiO}_2$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) к выводам П.В. Гельда и О.А. Есина о том, что в этих условиях в газовой фазе должно повыситься парциальное давление молекул  $\text{P}_4$  и что следует учитывать в соответствующих термодинамических расчетах.

### **5. Многокомпонентный термический анализ равновесия фаз в системе Si-Ca-P-O**

Учитывая противоречивость результатов анализа термодинамических исследований и механизма процесса восстановления фосфата кальция В.И. Бердников, Ю.А. Гудим и М.И. Картелева [16] (2010г) выполнили многокомпонентный термодинамический анализ (МТА) равновесия фаз с участием фосфорсодержащих компонентов:  $\text{P}_2$ ,  $\text{P}_3$ ,  $\text{P}_4$ ; оксидов  $\text{PO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_4\text{O}_6$ ,  $\text{P}_4\text{O}_8$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ; фосфатов:  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$  и фосфида  $\text{Ca}_3\text{P}_2$ .

По И.С. Куликову [17] термодинамический анализ может производиться на основании данных о диссоциации индивидуальных веществ (соединений) на атомы. По значениям констант термической диссоциации веществ на атомы рассчитывают для различных температура парциальные давления составляющих газовой фазы. При парциальном давлении газа компонента, превышающим давление насыщенного пара, газ конденсируется с устойчивым существованием конденсированной фазы в данных температурных условиях.

По данным авторов [16] расчетные значения константы атомизации фосфата

$$K_{Ca_3P_2O_8} = K_{Ca_3P_2O_8}^o K_{Ca}^3 K_P^2 K_O^4 = \frac{P_{Ca}^3 P_P^2 P_O^4}{a_{Ca_3P_2O_8}},$$

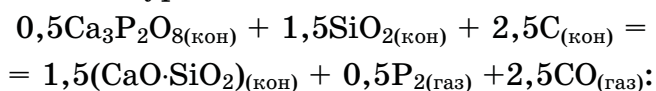
( $a_i$  и  $P_i$  – соответственно активность и парциальное давление химического соединения  $i$ ) и соответствующего изменения энергии Гиббса определяются формулами

$$\lg K_{Ca_3P_2O_8} = 66,46 - 404900 / T,$$

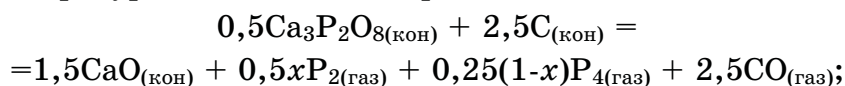
$$\Delta G_{298-1416K} = 7752000 - 1272,0T.$$

(здесь 1416 К – температура превращения  $\beta$ -  $Ca_3P_2O_8$ ).

Полученные расчетные зависимости  $\lg K_{Ca_3P_2O_8}$  и  $\Delta G_{298-1416K}$  по оценке авторов [16] «... реальный химический процесс должен протекать в близком соответствии с балансовым уравнением



- при температуре до 1350 К – по реакции



( $x = f(T)$  – стехиометрический коэффициент).

- при температуре 1813 К – по реакции

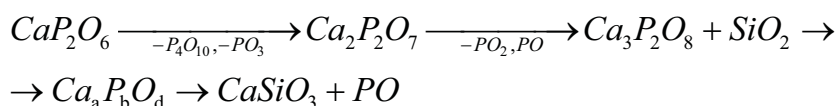


Таким образом, авторы [16] подтвердили выводы П.В. Гельда и О.А. Есина [5] о том, что при термодинамическом анализе процесса восстановления фосфата кальция в присутствии  $SiO_2$  необходимо учитывать содержание в фосфорсодержащем газе компонентов  $P_2$  и  $P_4$  и что соотношение этих компонентов зависит от температуры.

В банке литературы, посвященной изучению восстановления фосфата кальция представляют интерес работа Л.А. Полуляха, В.Я. Дашевского и А.Я. Травяново [18], в которой обосновывается механизм восстановления «прямым» путем без участия реакций-посредников.

Несколько необычный механизм и последовательность процессов термической диссоциации  $Ca_3(PO_4)_2$  в присутствии  $SiO_2$  выдвинули Соколов М.Т., Шепелева В.В. и Гаркович Н.В. [19], сущность которого сводится к образованию стадии силикофосфатов кальция. На следующей стадии силикофосфаты диссоциируют до силикатов кальция с выделением в газовую фазу субоксидов фосфора.

Протеканию этих процессов способствует наличие углеродистого восстановителя. Поскольку в системе  $Ca_{10}F_2(PO_4)_6 \cdot nSiO_2 \cdot 15C$  дискуссионным является в основном звено дальнейшей диссоциации  $CaP_2O_6$ , авторы [19] предложили этот процесс описывать приведенной ниже последовательностью



Присутствие  $SiO_2$  на первых двух стадиях не оказывает существенно влияния на механизм процесса.

Таким образом, краткий анализ различных подходов к термодинамическому анализу процессов, происходящих при восстановлении трифосфата кальция углеродом с участием кремнезема показывает, что несмотря почти вековой период изучения процессов термической диссоциации и восстановления фосфата кальция все еще продолжают дискуссии о термодинамических параметрах и механизме получения чистого фосфора. Задача анализа термодинамики процесса получения ферромарганца усложняется из-за наличия в системе железа и образования железо-фосфористого расплава и ее решение требует развития моделирования и постановки новых экспериментов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пройдак А.Ю., Поляков О.И., Гасик М.И., Олейник Т.А., Харитонов В.Н. Петрографические исследования минерального состава фосфоритовой руды как сырья для выплавки феррофосфора // *Металлургическая и горнорудная промышленность*, 2009, №4 – С. 32-35.
2. Поляков О.И., Пройдак А.Ю., Гасик М.И. Исследования кристаллоструктурных превращений фосфорита Малокамышеватского месторождения методами термогравиметрического и рентгеноструктурного анализов // *Металлургическая и горнорудная промышленность*, 2009, №3 – С. 78-83.
3. *Минералогическая энциклопедия*: Под ред. К.Фрея: Пер. с англ. – Л.: Недра, 1985. – 512с.
4. Штрюбель Г., Циммер З.Х. *Минералогический словарь*: Пер. с нем. – М.: Недра, 1987. – 494с.
5. Гельд П.В., Есин О.А. *Процессы высокотемпературного восстановления*. – М.: *Металлургиздат (Свердловское отделение)*, 1957. – 646с.
6. Кубашевский О., Олкок С.Б. *Металлургическая термохимия*. – М.: *Металлургия*, 1982, - 392с.
7. Бабкин Е.Е., Загвоздкин К.И., Рабинович Ю.М. //В сб. «Труды научные института удобрений», 1938. 143, - С.134.
8. Брицке Э.В., Пестов Н.Е. Термическое получение фосфорной кислоты из высокопроцентных фосфатов. *Труды Научного института удобрений*, 1929, выпуск 29.
9. Frank H.H., Fьldner. // *Zeitschrift fьr anorg. und allgem. Chem.* 1932, 204, S.97.
10. 10. Постников Н.Н. В сб. «Исследование по прикладной химии. – М.: Изд-во «Наука», 1955, вып.67.
11. Патрушев Д.А. Некоторые вопросы электротермии фосфора. В сб. «Элементарный фосфор и продукты его переработки» УНИХИН. Изд-во «Химия», 1970. С.60-72.
12. Ершов В.А., Данцис Я.Б., Жилов Г.М. Теоретические основы химической электротермии. – Л.: «Химия», 1978. – 184с.
13. Гасик М.И., Лякишев Н.П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. – М.: «СП Имтермет Инжиниринг», 1999, - 764с.
14. Tien T.Y., Hummel F.A. // *Journ. Amer. Ceram. Soc.*, 1962, т.45, №9, С.422.

15. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы //М.: Наука (Ленинградское отделение) 1969, - 822с.
16. Бердников В.И., Гудим Ю.А., Катрелёва М.И. Термодинамический анализ углеродотермического процесса получения фосфора //ИВУЗ Черная металлургия. 2010, №4, С.3-7.
17. Куликов И.С. Термическая диссоциация соединений. – М.: Металлургия, 1969, - 576с.
18. Полулях Л.А., Дашевский В.Я., Травянова А.Я. Поведение фосфора в доменных печах при выплавке чугунов и доменного ферромарганца //ИВУЗ Черная металлургия, - 2009, №3, - С.3-5.
19. Соколов М.Т., Шепелева В.В., Гаркович Н.В. Термодиссоциация и восстановление фосфатов кальция в присутствии кремнезема //Журнал прикладной химии, 1992, вып. 3. С.481-486.