

УДК 661.632; 661.638.7

**Р. Д. Крикливий; В. Г. Петрук, д. т. н., проф.****КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ РОЗКЛАДУ ТРИКАЛЬЦІЙФОСФАТУ  
ТЕТРАХЛОРОМЕТАНОМ**

*У статті досліджено вплив кінетичних параметрів відгонки оксохлориду фосфору (V) за взаємодії  $Ca_3(PO_4)_2$  з  $CCl_4$ . У температурному режимі 350 – 550 °С досягнуто практично повної відгонки оксохлориду фосфору (V). Показано, що переведення процесу відгонки фосфору в режим розкиснювального обміну з  $CCl_4$  дозволяє уникнути енергоємного процесу відновлення фосфору, знижує температурний режим та енергоємність хімічних перетворень.*

**Ключові слова:** фосфатна сировина, тетрахлорометан, переробка, хлорування, відгонка фосфору.

**Вступ та постановка проблеми**

Відсутність виробництва фосфору в Україні робить залежною нашу країну від імпорту інсектицидів, фунгіцидів, сульфідів, хлоридів фосфору та фосфоропохідних сполук. Потенційним джерелом забезпечення України фосфатною сировиною є власні родовища фосфоритів та апатитів, у розвіданих запасах яких міститься близько 3,9 млрд. т  $P_2O_5$  (поклади фосфоритної сировини розвідані на території 13 областей). Прогнозні ресурси фосфатних родовищ України, освоєння яких є доцільним, складають 516 млн. т  $P_2O_5$ . Перехід до експлуатації цих родовищ дозволить щорічно протягом багатьох десятиріч вносити на поля необхідну кількість фосфорних добрив у перерахунку на  $P_2O_5$  – 2,4 млн. т і більше [1 – 4]. Проте вітчизняні фосфатні руди характеризуються низьким вмістом  $P_2O_5$  (4 – 10 %) та наявністю значної кількості карбонатів, силікатних, глинистих та інших домішок. Такі руди належать до забалансових. Наявність пороодоутворювальних мінералів у вітчизняних рудах ускладнює екстракційну та електротермічну переробку сировини, погіршує техніко-економічні показники, призводить до утворення побічних продуктів і забруднення довкілля.

При цьому шляхом збагачення фосфатної сировини можна підвищити вміст  $P_2O_5$  в апатитових концентратах до 37 – 39,8 %, а у фосфоритах – до 19,8 – 22,2 %. Операції збагачення покращують якість технологічної сировини, але загалом не розв'язують проблему переробки вітчизняних фосфатних руд, особливо карбонатвмісних. Використання збагачених фосфоритів, наприклад, Незвиського та інших родовищ у технології одержання простого чи подвійного суперфосфату зумовить збільшення витрати сульфатної кислоти в 1,3 – 1,5 рази за рахунок наявності значної кількості кальцій карбонату. Високий вміст карбонатів кальцію і магнію, оксидів заліза, силіцію та алюмінію зумовлює збільшення витрат дефіцитних реагентів та матеріалів, призводить до одержання продуктів із низьким вмістом  $P_2O_5$ , до їх незадовільних властивостей та якості. Аналіз наукових досліджень дозволяє зробити висновок, що більшість відкритих родовищ фосфатів України належить до забалансових і їх не можна переробляти електротермічним і тим більше кислотними методами. Вищезазначене свідчить про необхідність пошуку принципово нового підходу до переробки фосфорвмісних руд України. Виходячи з цього, значний інтерес представляють нові, але не кислотні методи термічної переробки фосфатної сировини, які мають низку суттєвих переваг: дозволяють розширити сировинну базу фосфорної промисловості, комплексно використовувати фосфатну сировину практично з будь-яким хіміко-мінералогічним складом (у т. ч. карбонатвмісну), одержувати багатоконпонентні мінеральні добрива [5, 6].

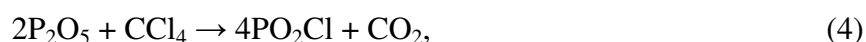
**Мета роботи** – визначити кінетичні закономірності розкладу трикальційфосфату тетрахлорометаном.

### Виклад основного матеріалу

Як показали результати попередніх досліджень, відгонка фосфору із фосфатної сировини тетрахлорометаном можлива в температурному інтервалі  $300 \div 700^\circ\text{C}$ . За нижчих температур процес проводити недоцільно внаслідок можливої конденсації у твердофазних продуктах реагентів та утворених продуктів.

Хлорагідриди карбону є стійкими до температури  $600 \div 700^\circ\text{C}$ . За вищих температур хлорангідриди карбону розкладаються з виділенням хлору і сполук з проміжними ступенями окислення карбону. Такий процес буде зводитися з обмінного до окисно-відновного. За наявності сполук карбону з нижчими ступенями останній необхідно окислювати фосфатом до ступеня окислення (+2) чи (+4). Цей процес протікатиме досить складно – і на таке окислення необхідно витратити значну кількість енергії. Відгонка відновленого фосфору через шар твердофазних продуктів ускладнена внаслідок можливої взаємодії фосфору з оксидами основного характеру. Проходження такого процесу лімітують внутрішньодифузійні процеси. В інтервалі температур  $300 \div 700^\circ\text{C}$  хлорангідриди карбону перебувають у газоподібному стані, що дозволяє перевести процес відгонки фосфору із фосфатної сировини з окисно-відновного в обмінний і одержати сполуки фосфору в ступені окислення (+5).

Механізм хлорувальної дії  $\text{CCl}_4$  відносно кальцій фосфату – складний. Вивчені сумарні схеми процесів не можуть бути використані для їхньої кінцевої оцінки. Під час хлорування сольових систем хлорангідридами карбону, насамперед, утворюються хлориди лужних та лужноземельних металів, що підтверджують дослідження стадійної відгонки фосфору із кальцій ортофосфату. Механізм цього перетворення може бути описаний такими рівняннями:



Усі наведені сумарні реакції є можливими і відбуваються з високим екзоэффектом. Крім наведених схем реакцій можливих перетворень трикальційфосфату, також можуть проходити реакції з утворенням різноманітних поліфосфатів. Розглянутий механізм враховує тільки перетворення, пов'язані з відгонкою фосфору із  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Не менш ускладнені перетворення відбуватимуться під час хлорування трикальційфосфату тетрахлорометаном. Із наведених схем розглянуто далеко не всі можливі перетворення. Хлорування  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  тетрахлорометаном може відбуватися з утворенням похідних хлору і карбону, а також атомарного хлору та різного типу радикалів. Процес може зводитися до ланцюгового типу.

У процесі термообробки Незвиського фосфориту виділяється карбон(IV) оксид і суттєво змінюється співвідношення між оксидами основного і кислотного характеру (таблиця 1).

Таблиця 1

**Мольне співвідношення оксидів кислотного й основного характеру в  
Незвиському фосфориті**

Склад	Вміст компонентів, %	Вміст моль в 100 г фосфориту	Мольні частки оксидів, %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	24,5	0,1725	14,9
CaO	44,5	0,7946	68,6
SiO <sub>2</sub>	9,3	0,155	13,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,89	0,0087	0,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	0,0063	0,5
Na <sub>2</sub> O	1,36	0,0219	1,9
Усього	81,55	1,1590	100

Як видно із результатів розрахунку мольного співвідношення оксидів кислотного й основного характеру, у Незвиському фосфориті еквівалентні частки кислотних оксидів складають 0,316 еквівалентів і, основних – 0,684 еквівалентів, що на 0,368 г еквівалентів більше, ніж у кислотних оксидів. Збільшення вмісту оксидів основного характеру, вимагатиме й збільшення витрати тетрахлорометану під час їхнього розкладання, тому для зменшення витрати тетрахлорометану прожарений Незвиський фосфорит попередньо обробляли хлоридною кислотою (у відповідному співвідношенні). Під час цього відбувалося зв'язування вільних оксидів основного характеру у хлоридні солі. Оброблений хлоридною кислотою фосфорит піддавали повторному прожарюванню за 600 °С для усунення вологи протягом 2-х годин. Досліджено вплив температури і тривалості процесу на ступінь відгонки фосфору із Незвиського фосфориту з використанням тетрахлорометану. Нижче наведено результати таких дослідів.

Для досліджень використовували наважку прожареного фосфориту масою 4 г. На таку наважку для повної відгонки фосфору через реакційну зону необхідно пропускати (з урахуванням, що оксиди основного та амфотерного характеру вже зв'язані в хлоридні солі) 4,621 г CCl<sub>4</sub> або V<sub>CCl<sub>4</sub></sub> = 2,912 мл. Цього об'єму CCl<sub>4</sub> достатньо для повного розкладу Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> і наявного кальційсилікату з одержанням кальцій хлориду та силіцій(IV) оксиду.

Визначення вмісту P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> у вихідних шихтах і відновлених залишках проводили титрометричним методом [7], а також колориметричним методом згідно зі стандартними методиками [8]. Вміст хлорид-іону в аліквотних розчинах знаходили аргентометричним методом за стандартною методикою [9]. Для знаходження вмісту хлору у твердому залишку наважку продукту ≈ 0,1 г опускали в конічну колбу, розчиняли дистильованою водою, потім проводили дії у тій же послідовності що й під час визначення хлору.

Дослідження проводили в інтервалі температур 350 ÷ 550 °С. За нижчих температур спостерігають збільшення конденсації продуктів. Як показали результати досліджень (рис. 1), із підвищенням температури від 350 до 400 °С спостерігають незначне підвищення ступеня відгонки фосфору. Однак, починаючи з 400 °С, ступінь відгонки фосфору є сталим і практично не змінюється з підвищенням температури. За температури 450 °С і тривалості 60 хв досягають практично повного перетворення фосфориту.

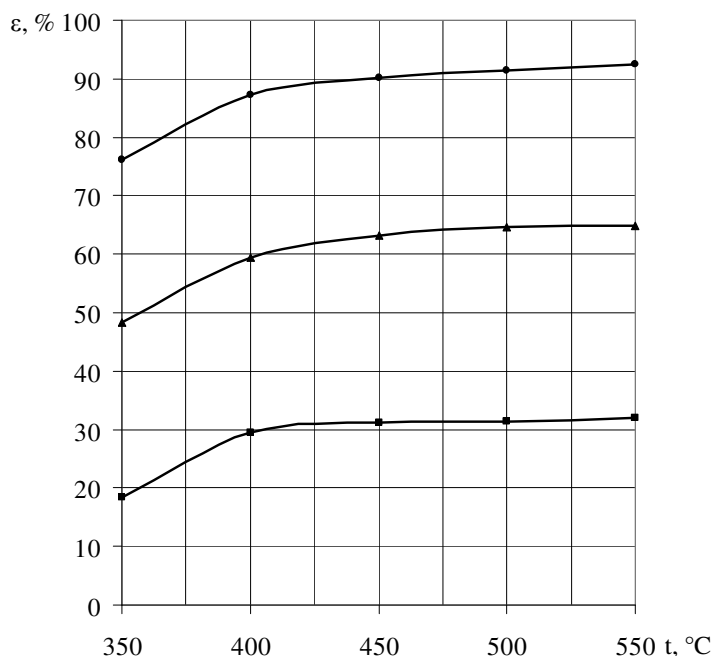


Рис. 1. Уплив температури на ступінь відгонки фосфору тетрахлорометаном із Незвиського фосфориту (витрата  $\text{CCl}_4$  – 2,9 мл, наважка фосфориту 4 г): ■ – 20 хв., ▲ – 40 хв., ● – 60 хв

Як видно з рис. 2, характер залежностей ступеня відгонки фосфору із  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  за температур 350, 400 і 450 °С в часі є ідентичним, а швидкість процесу – сталою в часі. За рівні проміжки часу відганяють однакові кількості фосфору. За 350 і 450 °С досягнуто практично повного перетворення Незвиського фосфориту. Різницю у ступенях відновлення за 60 хвилин визначають різницею в конденсації продуктів у холодному кінці реактора, яка за 350 °С є найбільшою і в межах 8 ÷ 9% від поглинутого в поглиначах.

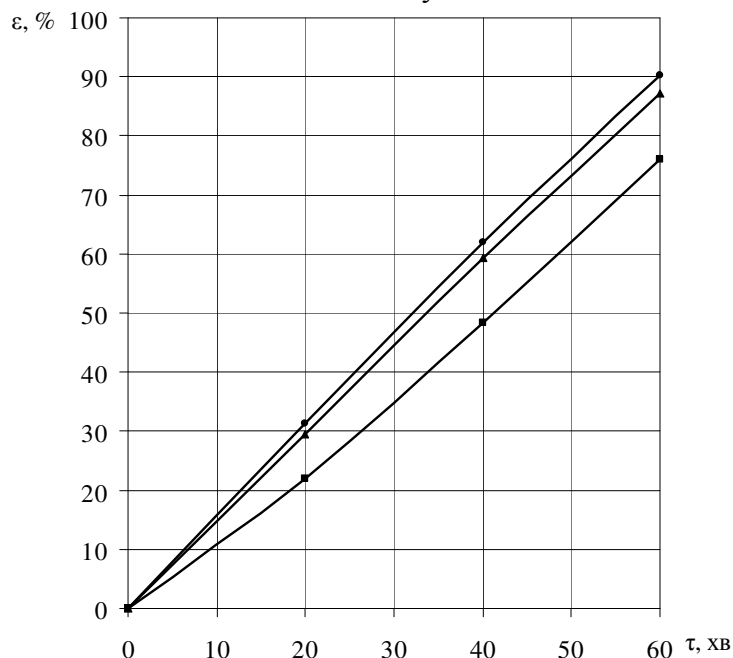


Рис. 2. Уплив тривалості процесу на ступінь відгонки фосфору з Незвиського фосфориту тетрахлорометаном за різних температур (°С): ■ – 350, ▲ – 400, ● – 450

### Висновки

На основі проведених досліджень відгонки фосфору із трикальційфосфату тетрахлорометаном можна зробити такі узагальнення:

1. Хлорувальна здатність тетрахлорометану є можливою в газовій фазі. До температури кипіння тетрахлорометан є ліофобним щодо певних полярних речовин наприклад, води та речовин з іонним типом зв'язку, що призводить до реакційної інертності  $CCl_4$ .

2. Із переведенням тетрахлорометану в газоподібний стан його хлорувальна здатність зростає і процес відбувається з високим енергетичним вирашем – значним екзо ефектом.

3. Взаємодія  $CCl_4$  з  $Ca_3(PO_4)_2$  відбувається надзвичайно ефективно в газоподібному стані за температур  $350 \div 500$  °С. Із підвищенням температури хлорувальна активність зменшується внаслідок руйнування молекул, а обмінний процес переходить в окисно-відновний режим.

4. Відгонка фосфору із трикальційфосфату є процесом, який описує рівняння першого порядку. Це підтверджує лінійний характер зміни ступеня відгонки фосфору від тривалості процесу. При цьому лінійна залежність спостерігається в досліджуваному температурному інтервалі  $350 \div 550$  °С, лімітує процес доставки (дифузії) тетрахлорометану до  $Ca_3(PO_4)_2$ , тобто процес протікає в дифузійній області.

5. Хлорувальна здатність тетрахлорометану залежить і від природи хлорувальних реагентів. Насамперед хлоруються солі, а потім оксиди з амфотерними та кислотними властивостями. Це підтверджує взаємодія алюмосилікатів із  $CCl_4$  після хлорування  $Ca_3(PO_4)_2$ .

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Сучасний стан фосфатно-тукової промисловості України / [С. В. Вакал, І. М. Астрелін, М. О. Трофіменко, О. Є. Золотарьов.]. – Суми: Собор, 2005. – 80 с.
2. Сеньковский Ю. Н. Фосфориты Запада Украины / Ю. Н. Сеньковский, В. В. Глушков, А. Ю. Сеньковский. – К. : Наукова думка, 1989. – 132 с.
3. Повх І. В. Кон'юнктура світового ринку сировини для виробництва мінеральних добрив / І. В. Повх, Т. І. Повх // Хімічна промисловість України. – 1998. – № 1. – С. 3 – 5.
4. Хариков А. М. Об альтернативных источниках фосфатного сырья / А. М. Хариков, В. Г. Зареченый, И. П. Воробьева // Хімічна промисловість України. – 1998. – № 2. – С. 8 – 11.
5. Позин М. Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот) : в 2-х ч. / М. Е. Позин. – [4-е изд.]. – Л. : Химия, 1974. – Ч. 2. – 768 с.
6. Крикливий Р. Д. Дослідження впливу кальцій карбонату на відновлення трикальційфосфату / Р. Д. Крикливий, Є. П. Делян // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного університету. Технічні науки. – 2008. – № 2 (10). – С. 46 – 48.
7. Крикливый Д. И. Новые технические решения в производстве фосфора при восстановлении фосфатного сырья природным газом: дисс. ... доктора техн. наук : 05.17.01 / Крикливый Дмитрий Изотович. – Харьков, 1993. – 317 с.
8. Федоров А. А. Аналитическая химия фосфора / А. А. Федоров, Ф. В. Черняховская, А. С. Вернидуб. – М: Наука, 1974. – 220 с.
9. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия. Количественный анализ. Физико-химические методы анализа / Ю. Я Харитонов, Д. Н. Джабаров, В. Ю. Григорьева. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2012. – 368 с.

**Крикливий Ростислав Дмитрович** – асистент кафедри хімії та методики навчання хімії.  
Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського.

**Петрук Василь Григорович** – д. т. н., професор, директор інституту екологічної безпеки та моніторингу довкілля.

Вінницький національний технічний університет.