

УДК 661.632; 661.638.7

**Р. Д. Крикливый; В. Г. Петрук, д. т. н., проф.****КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ  
ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА ТЕТРАХЛОРМЕТАНОМ**

*В статье исследовано влияние кинетических параметров отгонки оксихлорида фосфора (V) при взаимодействии  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  с  $\text{CCl}_4$ . В температурном режиме 350 – 550 °С достигнута практически полная отгонка оксихлорида фосфора (V). Показано, что переключение процесса отгонки фосфора в режим раскислительного обмена с  $\text{CCl}_4$  позволяет избежать энергоемкого процесса восстановления фосфора, снижает температурный режим и энергоемкость химических преобразований.*

***Ключевые слова:** фосфатное сырье, тетрахлорметан, переработка, хлорирование, отгонка фосфора.*

**Введение и постановка проблемы**

Отсутствие производства фосфора в Украине делает нашу страну зависимой от импорта инсектицидов, фунгицидов, сульфидов, хлоридов фосфора и фосфорпроизводных соединений. Потенциальным источником обеспечения Украины фосфатным сырьем являются собственные месторождения фосфоритов и апатитов, в разведанных запасах которых содержится около 3,9 млрд. т  $\text{P}_2\text{O}_5$  (запасы фосфоритного сырья разведаны на территории 13 областей). Прогнозные ресурсы фосфатных месторождений Украины, освоение которых целесообразно, составляют 516 млн. т  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Переход к эксплуатации этих месторождений разрешит ежегодно на протяжении многих десятилетий вносить на поля необходимое количество фосфорных удобрений в пересчете на  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 2,4 млн. т и больше [1 – 4]. Тем не менее отечественные фосфатные руды характеризуются низким содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$  (4 – 10 %) и наличием значительного количества карбонатов, силикатных, глинистых и других примесей. Такие руды относят к забалансовым. Наличие породообразующих минералов в отечественных рудах усложняет экстракционную и электротермическую переработку сырья, ухудшает технико-экономические показатели, ведет к образованию побочных продуктов и загрязнению окружающей среды.

При этом путем обогащения фосфатного сырья можно повысить содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в апатитовых концентратах до 37 – 39,8 %, а в фосфоритах – до 19,8 – 22,2 %. Операции обогащения улучшают качество технологического сырья, но в целом не решают проблему переработки отечественных фосфатных руд, особенно карбонатсодержащих. Использование обогащенных фосфоритов, например, Незвисского и других месторождений в технологии получения простого или двойного суперфосфата обусловит увеличение затраты серной кислоты в 1,3 – 1,5 раза за счет наличия значительного количества кальция карбоната. Высокое содержание карбонатов кальция и магния, оксидов железа, кремния и алюминия предопределяет увеличение затрат дефицитных реагентов и материалов, приводит к получению продуктов с низким содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$ , к их неудовлетворительным свойствам и качеству. Анализ научных исследований позволяет сделать вывод, что большинство открытых месторождений фосфатов Украины относят к забалансовым и их нельзя перерабатывать электротермическим и тем более кислотными методами. Вышеупомянутое свидетельствует о необходимости поиска принципиально нового подхода к переработке фосфорсодержащих руд Украины. Исходя из этого, значительный интерес представляют новые, но не кислотные методы термической переработки фосфатного сырья, которые имеют ряд существенных преимуществ: позволяют расширить сырьевую базу фосфорной промышленности, комплексно использовать фосфатное сырье практически с любым химико-

минералогическим составом (в т. ч. карбонатсодержащее), получать многокомпонентные минеральные удобрения [5, 6].

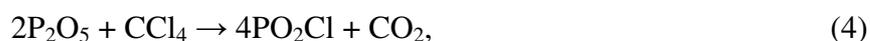
**Цель работы** – определение кинетических закономерностей разложения трикальцийфосфата тетрахлорметаном.

### Изложение основного материала

Как показали результаты предыдущих исследований, отгонка фосфора из фосфатного сырья тетрахлорметаном возможна в температурном интервале  $300 \div 700$  °С. При более низких температурах процесс проводить нецелесообразно вследствие возможной конденсации в твердофазных продуктах реагентов и образованных продуктов.

Хлорагидриды углерода являются стойкими к температуре  $600 \div 700$  °С. При более высоких температурах хлорангидриды углерода разлагаются с выделением хлора и соединений с промежуточными степенями окисления углерода. Такой процесс сводится из обменного в окислительно-восстановительный. При наличии соединений углерода с низшими степенями последний необходимо окислять фосфатом до степени окисления (+2) или (+4). Этот процесс будет протекать довольно сложно – и на такое окисление необходимо израсходовать значительное количество энергии. Отгонка восстановленного фосфора через слой твердофазных продуктов осложнена вследствие возможного взаимодействия фосфора с оксидами основного характера. Прохождение такого процесса лимитируют внутридиффузионные процессы. В интервале температур  $300 \div 700$ °С хлорангидриды углерода находятся в газообразном состоянии, которое позволяет перевести процесс отгонки фосфора из фосфатного сырья из окислительно-восстановительного в обменный и получить соединения фосфора в степени окисления (+5).

Механизм хлорирующего действия  $CCl_4$  относительно трикальцийфосфата – сложный. Изученные суммарные схемы процессов не могут быть использованы для их конечной оценки. При хлорировании солевых систем хлорангидридами углерода, в первую очередь, образуются хлориды щелочных и щелочноземельных металлов, что подтверждают исследования стадийной отгонки фосфора из кальций ортофосфата. Механизм этого преобразования может быть описан следующими уравнениями:



Все приведенные суммарные реакции являются возможными и происходят с высоким экзоэффектом. Кроме приведенных схем реакций возможных преобразований трикальцийфосфата, также могут проходить реакции с образованием разнообразных полифосфатов. Рассмотренный механизм учитывает только преобразования, связанные с отгонкой фосфора из  $Ca_3(PO_4)_2$ . Не менее осложненные преобразования будут происходить при хлорировании трикальцийфосфата тетрахлорметаном. Из приведенных схем рассмотрены далеко не все возможные преобразования. Хлорирование  $Ca_3(PO_4)_2$  тетрахлорметаном может происходить с образованием производных хлора и углерода, а также атомарного хлора и разного типа радикалов. Процесс может сводиться к цепному типу.

В процессе термообработки Незвисского фосфорита выделяется карбон(IV) оксид и

существенно изменяется соотношение между оксидами основного и кислотного характера (таблица 1).

Таблица 1

**Мольное соотношение оксидов кислотного и основного характера в Незвисском фосфорите**

Состав	Содержание компонентов, %	Содержимое моль в 100 г фосфорита	Мольные доли оксидов, %
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
Всего	81,55	1,1590	100

Как видно из результатов расчета мольного соотношения оксидов кислотного и основного характера, в Незвисском фосфорите эквивалентные части кислотных оксидов составляют 0,316 эквивалентов и основных – 0,684 эквивалентов, которые на 0,368 г эквивалентов больше, чем у кислотных оксидов. Увеличение содержания оксидов основного характера будет требовать и увеличения расхода тетрахлорметана при их разложении, поэтому для уменьшения расхода тетрахлорметана прокаленный Незвисский фосфорит предварительно обрабатывали соляной кислотой (в соответствующем соотношении). При этом происходило связывание свободных оксидов основного характера в хлоридные соли. Обработанный соляной кислотой фосфорит подвергали повторному прожариванию при 600 °С для устранения влаги на протяжении 2-х часов. Исследовано влияние температуры и продолжительности процесса на степень отгонки фосфора из Незвисского фосфорита с использованием тетрахлорметана. Ниже приведены результаты таких опытов.

Для исследований использовали навеску прокаленного фосфорита массой 4 г. На такую навеску для полной отгонки фосфора через реакционную зону необходимо пропускать (с учетом, что оксиды основного и амфотерного характера уже связаны в хлоридные соли) 4,621 г CCl<sub>4</sub> или V<sub>CCl<sub>4</sub></sub> = 2,912 мл. Этого объема CCl<sub>4</sub> достаточно для полного разложения Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и имеющегося кальций силиката с получением кальций хлорида и силиций(IV) оксида.

Определение содержания P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в исходных шихтах и восстановленных остатках проводили титрометрическим методом [7], а также колориметрическим методом согласно стандартным методикам [8]. Содержание хлорид-иона в аликвотных растворах находили аргентометрическим методом по стандартной методике [9]. Для нахождения содержимого хлора в твердом остатке навеску продукта ~ 0,1 г помещали в коническую колбу, растворяли дистиллированной водой, потом проводили действия в той же последовательности, что и при определении хлора.

Исследования проводили в интервале температур 350 ÷ 550 °С. При низших температурах наблюдают увеличение конденсации продуктов. Как показали результаты исследований (рис. 1), с повышением температуры от 350 до 400 °С наблюдают незначительное повышение степени отгонки фосфора. Однако, начиная с 400 °С, степень отгонки фосфора постоянная и практически не изменяется с повышением температуры. При температуре 450 °С и продолжительности 60 мин достигают практически полного преобразования фосфорита.

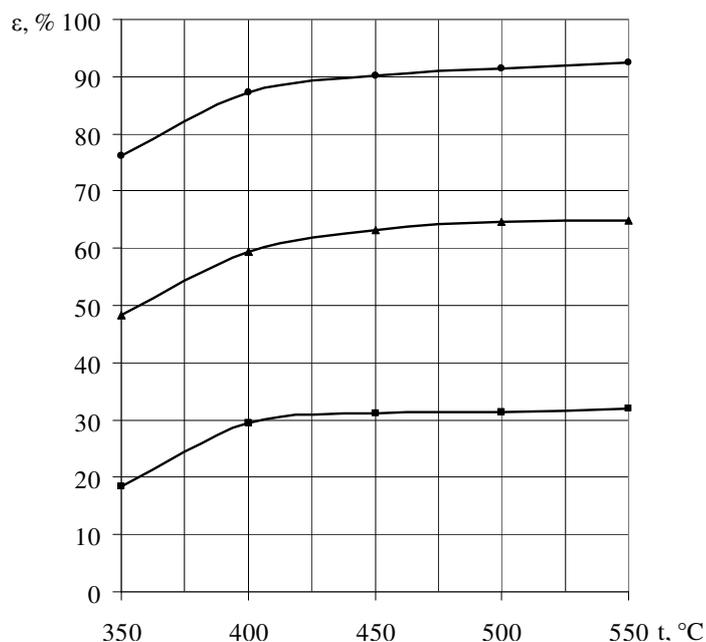


Рис. 1. Влияние температуры на степень отгонки фосфора тетрахлорметаном из Незвисского фосфорита (расход  $\text{CCl}_4$ , 9 мл, навеска фосфорита 4 г): ■ – 20 мин., – 40 мин., ● – 60 мин

Как видно из рис. 2, характер зависимостей степени отгонки фосфора из  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  при температурах 350, 400 и 450 °С во времени идентичный, а скорость процесса постоянная во времени. За равные промежутки времени отгоняют одинаковые количества фосфора. При 350 и 450 °С достигнуто практически полное преобразование Незвисского фосфорита. Разность в степенях восстановления за 60 минут определяют разностью в конденсации продуктов в холодном конце реактора, которая при 350 °С наибольшая и находится в пределах  $8 \div 9\%$  от поглощенного в поглотителях.

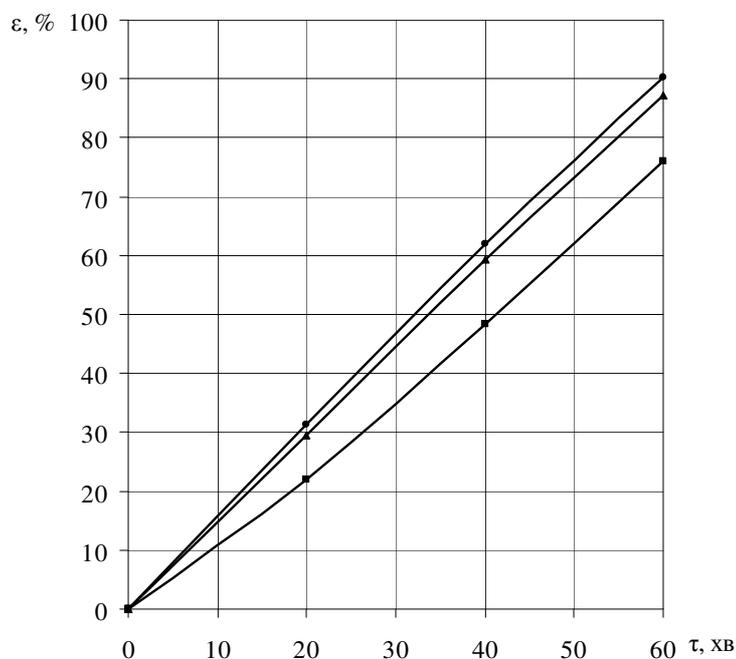


Рис. 2. Влияние продолжительности процесса на степень отгонки фосфора из Незвисского фосфорита тетрахлорметаном при разных температурах (°С): ■ – 350, – 400, ● – 450

## Выводы

На основе проведенных исследований отгонки фосфора из трикальцийфосфата тетрахлорметаном можно сделать следующие обобщения:

1. Хлорирующая способность тетрахлорметана возможна в газовой фазе. До температуры кипения тетрахлорметан является лиофобным по отношению к целому ряду полярных веществ (например, воде) и веществ с ионным типом связи, что приводит к реакционной инертности  $CCl_4$ .

2. С переводением тетрахлорметана в газообразное состояние его хлорирующая способность возрастает и процесс протекает с высоким энергетическим выигрышем – значительным экзоэффектом.

3. Взаимодействие  $CCl_4$  с  $Ca_3(PO_4)_2$  происходит чрезвычайно эффективно в газообразном состоянии до температур  $350 \div 500$  °С. С повышением температуры хлорирующая активность уменьшается вследствие разрушения молекул, а обменный процесс переходит в окислительно-восстановительный режим.

4. Отгонка фосфора из трикальцийфосфата является процессом, который описывает уравнение первого порядка. Это подтверждает линейный характер изменения степени отгонки фосфора от продолжительности процесса. При этом линейная зависимость наблюдается в исследуемом температурном интервале  $350 \div 550$  °С, лимитирует процесс доставки (диффузии) тетрахлорметана к  $Ca_3(PO_4)_2$ , т. е. процесс протекает в диффузной области.

5. Хлорирующая способность тетрахлорметана зависит и от природы хлорирующих реагентов. В первую очередь хлорируются соли, а потом оксиды с амфотерными и кислотными свойствами. Это подтверждает взаимодействие алюмосиликатов с  $CCl_4$  после хлорирования  $Ca_3(PO_4)_2$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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 Дмитриевич** – ассистент кафедры химии и методики обучения химии. Винницкий государственный педагогический университет имени Михаила Коцюбинского.

**Петрук Василий Григорьевич** – д. т. н., профессор, директор института экологической безопасности и мониторинга окружающей среды.

Винницкий национальный технический университет.