

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ВІННИЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені МИХАЙЛА КОЦЮБИНСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

КРИКЛИВИЙ РОСТИСЛАВ ДМИТРОВИЧ

УДК 661.632; 661.638.7

ДИСЕРТАЦІЯ
ТЕОРЕТИЧНІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ПЕРЕРОБКИ
ФОСФАТНИХ РУД ПРИРОДНИМ ГАЗОМ ІЗ СУМІШАМИ
ХЛОРАЛКАНІВ

05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
_____ Р.Д. Крикливий

Науковий керівник: Петрук Василь Григорович, д. т. н., проф.

КИЇВ - 2017

АНОТАЦІЯ

Крикливий Р.Д. Теоретичні та технологічні основи переробки фосфатних руд природним газом із сумішами хлоралканів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського. – Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського” МОН України, Київ, 2017.

Дисертаційну роботу присвячено розробленню теоретичних основ і технологічних параметрів низькотемпературної відгонки фосфору з фосфатної сировини з вирішенням питань комплексного використання сировинних ресурсів, зокрема, забалансових.

Проведено критичний аналіз сучасного стану і перспектив розвитку фосфорних технологій, охарактеризовано поклади фосфоровмісної сировини. Наведено класифікацію фосфатних родовищ України за хімічним складом, властивостями та природою. Показано, що Україна володіє значними запасами фосфатної сировини, які можуть повністю забезпечити народне господарство у фосфорних добривах, фосфорі та похідних фосфоровмісних продуктах, проте відкриті родовища фосфатної сировини є забалансовими, характеризуються низьким вмістом P_2O_5 (5 – 10%) та наявністю різних домішок ($CaCO_3$, SiO_2 , Fe_2O_3 та ін.). Доведено, що такі фосфорити не можуть перероблятися традиційними екстракційним та електротермічним методами і для їх переробки необхідні нові технології. Здійснено аналіз електротермічної та газовідновної переробки фосфоритів. Розглянуто теоретичні основи існуючих методів, зроблено критичний аналіз теоретичних основ та механізму одержання фосфору із фосфатів.

Наведено недоліки газовідновної переробки висококарбонатної фосфатної сировини природним газом. Для ряду сумарних реакцій відновлення

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ метаном, оксидом вуглецю та водню в присутності хлору та хлорангідридами карбону визначено значення ентальпії, ентропії, енергії Гіббса та рівноважних концентрацій компонентів.

Доведено, що введення хлору та хлоралканів, як добавки до природного газу, знижує енергоємність процесу та веде до збільшення продуктивності обладнання за рахунок зменшення об'ємів вихідних шихт.

Показано, що процеси окислення оксиду вуглецю і водню кальцій фосфатом у присутності хлору до елементного фосфору, P_4O_6 чи PCl_3 є екзотермічними процесами, тобто на окислення метану необхідно підвести теплоту. Згідно з одержаними результатами за рахунок добавок хлору до природного газу можливо знизити температурний режим відновного процесу до $600 \div 1000$ К. При використанні для переробки фосфатної сировини сумішею хлору з газовими відновниками в газовій фазі утворюються, разом з елементним фосфором, сполуки фосфору з проміжними ступенями окислення – PCl_3 , POCl і інших. Хлориди фосфору - PCl_3 та PCl_5 є стійкими при наявності в газовій фазі середовища CO та CO_2 . В присутності водневого середовища та середовища вуглеводнів хлориди фосфору конвертуються з утворенням елементного фосфору і хлороводню. Для одержання фосфор(V) хлориду тверда фаза не повинна містити силікатів, алюмінатів та інших солей.

Відгонка фосфору із $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ при використанні суміші вуглеводнів з хлором чи хлоралканів має складний механізм, пов'язаний з окисленням карбону із самої низької (-4) та проміжних ступенів окислення до ступеня окислення (+4). Відгонка фосфору є можливою і через проміжні стадії окисно-відновних перетворень. Це вказує на те, що при використанні для відгонки фосфору із фосфатної сировини сумішами вуглеводнів і хлору чи хлоралканів в газофазних продуктах необхідно очікувати утворення різних летких фосфоровмісних продуктів. Для усунення цих недоліків можна використати інші хлорпохідні карбону із вищим ступенем окислення карбону – тетрахлорометану та карбон(IV) оксохлориду. Відгонка фосфору цими

реагентами зводиться до обмінного механізму, що спрощує виділення фосфоровмісних продуктів із газової фази.

Для розкладу $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ використовували тетрахлорометан та карбон(IV) оксохлорид. Проаналізовано сумарні схеми процесів та стадійне перетворення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Встановлено, що обмін $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ з хлорангідрідами карбону є екзотермічним процесом і відбувається з великим виділенням теплоти.

Доведено, що розкислення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ відбувається стадійно з одержанням пірофосфату, а потім $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$. Взаємодія $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ з CCl_4 призводить до утворення в газовій фазі POCl_3 . В твердій фазі доцільно очікувати утворення кальцій хлориду. Загальні закономірності відгонки фосфору з $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ тетрахлорометаном є ідентичними, як і взаємодія $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ з карбон(IV) оксохлоридом. При розкисленні $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ карбон(IV) оксохлоридом кінцевим продуктом є кальцій хлорид. Фосфор трикальційфосфату переходить в газову фазу у вигляді фосфор(V) оксохлориду. Крім стадійних схем розкислення трикальційфосфату розглянуто можливість протікання вторинних процесів – взаємодії CaCO_3 та POCl_3 з CCl_4 і COCl_2 .

У процесі збагачення забалансових фосфатних руд досягається збільшення вмісту P_2O_5 у фосфоритах до 18 – 23%. Збагачення фосфоритів досягається за рахунок відділення діоксиду кремнію та глауконіту і, поряд із збільшенням P_2O_5 в концентраті, також зростає вміст CaCO_3 в 1,5 – 2 рази.

Досліджено вплив CaCO_3 на кінетику відновного процесу. При різних мольних співвідношеннях досліджено залежність відновлення фосфору із $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ від температури та тривалості процесу. Великі значення енергії активації та малі значення кінетичного параметру n при даних умовах свідчать про те, що відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ із його сумішей з CaCO_3 перебігає у дифузійній області.

Швидкість відновного процесу залежить не тільки від швидкості кристалохімічного перетворення на поверхні фосфату, а і від підведення за рахунок дифузії газу – метану і відведення продуктів відновлення в газове середовище.

На основі одержаних результатів можна зробити висновок, що лімітуючим фактором при відновленні $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і його сумішей з CaCO_3 є дифузійні процеси, і для повного відновлення фосфору з таких систем необхідно зв'язувати оксид кальцію, який виділяється від відновленого фосфору в досліджуваних умовах в окрему фазу. Наявність надлишкового кальцій оксиду в системі і є причиною сповільнення фосфороутворення.

З цією метою проведено теоретичні та експериментальні дослідження з відгонки фосфору тетрахлорометаном та карбон(IV) оксохлоридом. Дослідження проводили як з чистим кальцій фосфатом, так і з природними фосфоритами – Каратау та Незвиськими.

Досліджено вплив кінетичних параметрів на ступінь розкладу трикальційфосфату та Незвиського фосфориту. Доведено, що раціональними параметрами відгонки фосфору із фосфоритів хлорангідрідами карбону є стехіометрична витрата та температурний режим $623 \div 823$ К, швидкість процесу визначається лише швидкістю переносу тетрахлорометану до поверхні фосфату і може бути збільшена при зміні гідродинамічного режиму. Проведення процесу при нижчих температурах веде до конденсації фосфору в газоходах та твердій фазі, а при температурах вище 823 К відбувається термічний розклад хлорангідридів карбону і переведення процесу з обмінного у відновний.

У традиційних технологіях елементний фосфор переробляють на термічну фосфорну кислоту, хлориди фосфору та інші фосфоровмісні продукти, тому для практичного застосування важливим було б зменшити кількість таких операцій і одержувати кінцеві продукти в одній технологічній схемі і при менших затратах енергії. На підставі цього запропоновано схемно-технологічні рішення одержання H_3PO_4 із Незвиських фосфоритів та POCl_3 із фосфоритів Каратау та норм технологічного режиму, розробленого на підставі виконаних теоретичних та експериментальних досліджень. Принципові технологічні схеми є подібними і передбачають використання типового для фосфорної промисловості обладнання.

Удосконалення технологічної схеми електротермії фосфору пов'язане з тим, що газові відходи ($\approx 90\% \text{CO}$, $6\% \text{N}_2$, $2\% \text{PH}_3$, $1\% \text{фосфору}$), які спалюють на факелі в традиційній технології електротермії фосфору, використовують як вторинний відновник для переробки фосфатної сировини.

Ключові слова: розклад трикальційфосфату, забалансові фосфати, тетрачлорометан, фосфор(V) оксохлорид, фосфатна кислота, кальцій карбонат.

Публікації, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Крикливий Р.Д. Дослідження впливу середовища на стійкість хлоридів фосфору / Р.Д. Крикливий // Вісник національного університету «Львівська політехніка». – 2005. – №529. – С. 49-53.

2. Крикливий Р.Д. Термодинамічні дослідження відновлення трикальційфосфату метаном в присутності хлору / Р.Д. Крикливий // Вісник національного університету «Львівська політехніка». – 2005. – №536. – С. 11-14.

3. Крикливий Р.Д. Забалансові фосфатні руди. Дослідження процесу переробки /Р.Д. Крикливий, Т.М. Василінич, Г.В. Сакалова, Д.І. Крикливий // Хімічна промисловість. – 2007.– №1.– С.16-18.

4. Крикливий Р.Д. Дослідження впливу кальцій карбонату на відновлення трикальційфосфату / Р.Д. Крикливий, Є.П. Десян // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного університету. Технічні науки. – 2008. – № 2 (10).– С. 46-48.

5. Крикливий Р.Д. Одержання та оцінка якості в'язучих речовин при переробці фосфатної сировини / Р.Д. Крикливий // Науково-технічний збірник ВНТУ «Сучасні технології, матеріали і конструкції у будівництві». – 2012. – №1. – С. 42-45.

6. Petruk R.V., Petruk G.D., Bezvozyuk I.I., Kriklivii R.D. The study of environmentally friendly technological aspects of recovery of domestic phosphate // Journal «Chemistry & Chemical Technology» Vol. 9, No. 4, 2015. – P. 252-259 (включено до бази даних Scopus).

7. Петрук В.Г. Дослідження взаємодії трикальційфосфату з тетрахлорометаном та оксохлоридом вуглецю/ В.Г. Петрук, Г.Д. Крикливий, Р.Д. Крикливий // Вісник Черкаського державного технологічного університету. – 2017. – № 1. – С. 70-76 (включено до бази даних Index Copernicus).

Публікації, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

8. Патент 34754 Україна, МПК С 01 В 025/10. Спосіб одержання фосфоромісних газів / Крикливий Р.Д., Сковрунська Т.П. – № U 2008 02361; заявл. 25.02.2008; опубл. 26.08.2008, Бюл. №16.

9. Патент 34793 Україна, МПК С01 В 025/10. Спосіб одержання хлоридів фосфору / Крикливий Р.Д., Макодай Н.М., Сербін В.В. – №U 2008 03042; заявл. 11.03.2008; опубл. 26.08.2008, Бюл. №16.

10. Патент 62454 України, МПК С 01 В 025/10. Спосіб переробки фосфатної сировини / Крикливий Р.Д., Крикливий Д.І. – № U 2011 02206; заявл. 25.02.2011; опубл. 25.08.2011, Бюл. №16.

11. Патент 62456 Україна, МПК С 01 В 025/18. Спосіб одержання фосфатної кислоти / Крикливий Р.Д., Крикливий Д.І. – № U 2011 02208; заявл. 25.02.2011; опубл. 25.08.2011, Бюл. №16.

12. Патент 62455 України, МПК С 01 В 25/00. Спосіб одержання хлороксиду фосфору / Крикливий Р.Д. – № U 2011 02207; заявл. 25.02.2011; опубл. 25.08.2011, Бюл. №16.

13. Крикливий Р.Д. Знешкодження відходів хлорпохідних сольовими системами / Р.Д. Крикливий, О.В. Ковальчук // Тези доповідей Всеукр. СНК “Екологічна безпека довкілля”. –Ужгород. –2002. – С.68.

14. Ковальчук О.В. Інтенсифікація процесів переробки фосфатів хлоромісними компонентами / О.В. Ковальчук, Р.Д. Крикливий, Н.М. Макодай // Збірник наукових праць Міжнародної науково-практичної конференції “Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин”. – Черкаси, 2004. – С.76-77.

15. Ковальчук О.В. Фізико-хімічні дослідження системи фосфат-відновник-

хлоралкани // О.В. Ковальчук, Р.Д. Крикливий // Збірник наукових праць XVI Укр. конф. з неорганічної хімії. – Ужгород, 2004. – С. 234.

16. Ковальчук О.В. Дослідження системи фосфат-метан-хлоралкани / О.В. Ковальчук, Р.Д. Крикливий // Збірник наукових праць «Актуальні питання географ., хімічних і біол.. наук. Осн. наук. проблеми та перспективи дослідження». – Вінниця, 2004. – С. 136-137.

17. Крикливий Р.Д. Дослідження значення СаО в процесі відновлення трикальційфосфату/ Р.Д. Крикливий, Є.П. Делян, Д.І.Крикливий // Збірник наукових праць III Української науково-технічної конференції з технології неорганічних речовин “Сучасні проблеми технології неорганічних речовин”. – Дніпропетровськ, 2006. – С. 66-67.

18. Ковальчук О.В. Кристалохімічні аспекти термічного розкладу фосфатів / О.В. Ковальчук, Р.Д. Крикливий // Збірник наукових праць Міжнародної науково-практичної конференції «Структурна релаксація у твердих тілах». – Вінниця, 2006. – С. 213.

19. Крикливий Р.Д. Исследование раскислительного действия оксидосвязывающих добавок в технологии получения фосфора / Р.Д. Крикливий, О.С. Худоярова, Д.И. Крикливий // Сборник научных трудов по материалам Международной научной конференции «Рациональное использование природных ресурсов – основа устойчивого развития». Бельцы (Молдова), 2013. – С. 33- 35.

ANNOTATION

Kryklyvyi R.D. Theoretical and technological bases of phosphate ores processing with natural gas with chloroalkanes mixtures. – Qualification research work as a manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Philosophy in Technology of inorganic substances (05.17.01, area of knowledge – technical sciences). – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2017.

The thesis is devoted to the development of theoretical bases and technological parameters of low-temperature phosphorus distillation from phosphate raw materials, as well as to solving the problem of integrated use of raw materials including off-balanced.

A critical analysis of the current state and prospects for the development of phosphorous technologies was conducted and reserves of phosphate-containing raw materials have been characterized. The classifications of Ukrainian phosphate deposits by chemical composition, properties and kind are presented. It is proved that such phosphorites cannot be processed by traditional extraction and electrothermal methods and new technologies are needed for their processing. It has been shown that Ukraine possesses significant reserves of phosphate raw materials that can fully provide national economy by phosphate fertilizers, phosphorus and derivatives of phosphorus-containing products. But open deposits of phosphate raw materials are off-balanced, characterized by low P_2O_5 content (5-10%) and presence of various impurities ($CaCO_3$, SiO_2 , Fe_2O_3 , etc.). The analysis of electrothermal and gas-reduction phosphorite processing has been carried out. The theoretical bases of existing methods were considered, the critical analysis of theoretical bases and mechanism of phosphorus production from phosphates are performed.

The disadvantages of gas-reduction processing of high-carbonate phosphate raw materials with natural gas are given. The values of enthalpy, entropy, Gibbs energy, and equilibrium component concentrations were determined for a number of

reactions of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ reduction by methane, carbon monoxide and hydrogen in the presence of chlorine and chloroalkanes.

It has been proved that chlorine and chloroalkanes introduction as additives to natural gas, reduces energy consumption of the process and leads to increase of equipment capacity due to reduction of output bulk volumes.

It has been shown that the processes of carbon monoxide and hydrogen oxidation by calcium phosphate to elemental phosphorus in the presence of chlorine, P_4O_6 or PCl_3 , are exothermic processes. That is, methane oxidation needs a heat. According to the obtained results, due to the addition of chlorine to natural gas, it is possible to reduce the temperature of the reduction process to $600 \div 1000$ K. When using mixtures of chlorine with gas-reduction agents for phosphate raw materials processing, in the gas phase besides elemental phosphorus there are formed phosphorus compounds with intermediate oxidation degree – PCl_3 , POCl and others. Chlorides of phosphorus – PCl_3 and PCl_5 – are stable in the presence of CO and CO_2 in the gas phase. In the presence of hydrogen and hydrocarbons, phosphorus chlorides are transformed to elemental phosphorus and hydrogen chloride. To obtain phosphorus (V) chloride, the solid phase should not contain silicates, aluminates and other salts.

Phosphorus distillation from $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ using a mixture of hydrocarbons and chlorine or chloroalkanes has a complex mechanism associated with carbon oxidation from the lowest (-4) and intermediate oxidation degree to oxidation degree (+4). Phosphorus distillation is also possible by the intermediate stages of oxidation-reducing transformations. This indicates, when using a mixture of hydrocarbons and chlorine or chloroalkanes for phosphorus distillation from phosphate raw materials, one should expect the formation of various volatile phosphorus-containing products in gas-phase products. To eliminate these disadvantages, other chlorinated carbon derivatives with a higher oxidation degree – tetrachloroethane and carbon (IV) oxychloride can be used. Phosphorus distillation by these reagents has an exchange

mechanism, which simplifies the separation of phosphorus-containing products from the gas phase.

Tetrachloromethane and carbon (IV) oxychloride were used for $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ decomposition. Total processes schemes and $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ stage transformations are analyzed. It has been established that $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ exchange with carbon chloranhydrides is an exothermic process and occurs with a high heat release.

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ deoxidation was proven to occur stage by stage with pyrophosphate and $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ production. The interaction of $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ and CCl_4 leads to POCl_3 formation in gaseous phase. In the solid phase one should expect calcium chloride formation. The general rules of phosphorus distillation from $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ by tetrachloromethane are identical to those during $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and carbon (IV) oxychloride interaction. During $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ deoxidation by carbon (IV) oxychloride, the final product is calcium chloride. Phosphorus of tricalcium phosphate is transferred to gaseous phase as phosphorus (V) oxychloride. Besides stage-by-stage schemes of tricalcium phosphate deoxidation, the possibility of secondary processes (interaction of CaCO_3 and POCl_3 with CCl_4 and COCl_2) was considered.

The content of P_2O_5 in phosphorites increases to 18-23% when off-balance phosphate ores are enriched. The phosphorites enrichment is achieved through silicon dioxide and glauconite separation, and along with P_2O_5 increase in the concentrate, CaCO_3 content is also increased by 1.5-2 times.

The influence of CaCO_3 on the reduction process kinetics was investigated. The dependence of phosphorus reduction from $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ on the temperature and process duration was investigated at different molar ratios. High activation energy and small values of kinetic parameter n under the given conditions indicate that $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ recovery from its mixtures with CaCO_3 occurs in the diffusion region.

The rate of reduction process depends not only on the rate of crystallochemical transformation on phosphate surface, but also on the gas (methane) flow due to the diffusion, as well as on the outflow of reduction products into the gas medium.

Taking into account obtained results one can conclude that the limiting factors when recover $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and its mixtures from CaCO_3 are diffusion processes. For complete phosphorus reduction from such systems, it is necessary to bind calcium oxide released from recovered phosphorus in a separate phase under research conditions. This is the presence of excess calcium oxide in the system that cause a slowing down of phosphorus formation.

For this purpose, theoretical and experimental studies on phosphorus distillation by tetrachloromethane and carbon (IV) oxychloride have been carried out. The research was carried out with both pure calcium phosphate and natural phosphates from Karatau and Nezvisko.

The influence of kinetic parameters on the degree of tricalcium phosphate and Nezvisko phosphorite decomposition was investigated. Optimal parameters for phosphorus distillation from phosphorites by carbon chloranhydrides are found to be as follows: steichiometric flow rates and temperature regime $623 \div 823\text{K}$, the process rate is determined only by the velocity of tetrachloromethane transfer to the phosphate surface and can be increased by changing the hydrodynamic regime. Conducting the process at lower temperatures leads to phosphorus condensation in the gas ducts and solid phase. At temperatures above 823K , thermal decomposition of carbon chloranhydrides and process conversion from exchange to reduction take place.

In traditional technologies, elemental phosphorus is converted to thermal phosphoric acid, phosphorus chlorides and other phosphorus-containing products. Thus, for practical application it would be important to reduce a number of such operations and obtain final products in the same technological scheme at lower energy consumption. On this basis, scheme-technology solutions are developed for H_3PO_4 production from Nezvisko phosphorites and POCl_3 from Karatau phosphorites. Also, optimal parameters of technological regime are defined. The regime is developed on the basis of theoretical and experimental studies. The basic technological schemes are similar and include the use of equipment typical for phosphorus industry.

The improvement of the technological scheme of phosphorus electrothermia is explained by the fact that gaseous waste ($\approx 90\%$ CO, 6% N₂, 2% PH₃, 1% phosphorus) being burnt in traditional phosphorus electrothermia technology, are used as a secondary reducing agent for phosphate raw materials processing.

Keywords: tricalcium phosphate decomposition, off-balance phosphates, tetrachloromethane, phosgene, phosphorus oxychloride, phosphoric acid, calcium carbonate.

ЗМІСТ

Вступ	17
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ І ПЕРСПЕКТИВ РОЗВИТКУ ФОСФОРНИХ ТЕХНОЛОГІЙ	
1.1. Характеристика фосфоровмісної сировини і розвитку фосфорної промисловості України.....	24
1.2. Аналіз термічних методів одержання фосфору.....	30
1.2.1. Характеристика електротермічного методу виробництва фосфору.....	30
1.2.2. Газовідновна переробка фосфатної сировини	34
1.3. Механізм відновлення трикальційфосфату	39
1.4. Обґрунтування вибору напрямку та задач досліджень	43
Висновки до розділу 1.....	45
РОЗДІЛ 2 ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПЕРЕРОБКИ ФОСФАТНОЇ СИРОВИНИ	
2.1. Термодинамічні дослідження системи $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Cl}_2$ – газоподібні відновники	48
2.1.1. Розрахунок значень енергії Гіббса.....	51
2.1.2. Відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ хлоралканами	52
2.1.3. Дослідження стадійності процесу відновлення.....	54
2.1.4. Дослідження рівноважних концентрацій	56
2.1.5. Дослідження тепловмісту процесів.....	60
2.1.6. Вплив відновного середовища на стійкість хлоридів фосфору.....	61
2.1.7. Вплив нейтрального і окисного середовища на стійкість хлоридів фосфору.....	63
2.1.8. Дослідження рівноважних станів.....	65
2.2. Одержання хлоридів фосфору введенням хлору в систему $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{C}$...	68
2.3. Термодинамічні дослідження розкладу $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ хлорангідами карбону	71
2.4. Дослідження енергетики взаємодії $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ з хлорангідами карбону..	74
Висновки до розділу 2.....	75

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРЕРОБКИ ФОСФАТНИХ РУД ПРИРОДНИМ ГАЗОМ ІЗ СУМІШАМИ ХЛОРАЛКАНІВ

3.1. Методика відновлення фосфатів у фільтруючому шарі.....	78
3.2. Методика вилучення фосфору з фосфатної сировини хлорангідами карбону.....	80
3.3. Характеристика вихідних речовин, що використовували в дослідженнях...	83
3.4. Методика аналізу продуктів розкладу фосфатів.....	84
3.4.1. Аналіз вмісту фосфору в фосфатах та сполуках з хлором.....	84
3.4.2. Аналіз вмісту хлору в твердих, рідких та газоподібних продуктах	85
3.5. Відновлення кальцій фосфату в сумішах з кальцій карбонатом	86
3.5.1. Вплив CaCO_3 на фізико-хімічні властивості фосфатних шихт.....	86
3.5.2. Вплив температури на відновлення сумішей $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ з CaCO_3	89
3.5.3. Вплив тривалості на відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в присутності CaCO_3	90
3.6. Рентгенофазові дослідження відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в суміші з CaCO_3	93
3.7. Розклад трикальційфосфату тетрахлорометаном.....	96
3.7.1. Вплив температури на відгонку фосфору при взаємодії $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ з CCl_4	97
3.7.2. Вплив витрати тетрахлорометану на розклад $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	99
3.7.3. Вплив тривалості процесу на ступінь відгонки фосфору із $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$...	101
3.8. Дослідження відгонки фосфору карбон(IV) оксохлоридом.....	102
3.8.1. Вплив температури на відгонку фосфору із $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ карбон(IV) оксохлоридом.....	103
3.8.2. Вплив тривалості процесу на відгонку фосфору карбон(IV) оксохлоридом	105
3.9. Відгонка фосфору із Незвиського фосфориту тетрахлорометаном.....	106
3.9.1. Вплив температури на відгонку фосфору із Незвиського фосфориту тетрахлорометаном	107
3.9.2. Вплив тривалості процесу на ступінь відгонки фосфору з Незвиського фосфориту.....	108

3.10. Механізм відгонки фосфору із $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ хлорангідридами карбону	109
3.11. Кінетичний аналіз відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і його суміші з CaCO_3	111
3.12. Кінетичний аналіз розкладу Незвиського фосфориту тетрахлорометаном...	114
Висновки до розділу 3.....	117
РОЗДІЛ 4 ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ОДЕРЖАННЯ ФОСФОР(V) ОКСОХЛОРИДУ І ФОСФАТНОЇ КИСЛОТИ ІЗ ФОСФАТНИХ РУД	
4.1. Удосконалення технологічної схеми електротермії фосфору	119
4.2. Технологічна схема переробки фосфоритів Незвиського родовища.....	123
4.3. Матеріальний баланс одержання POCl_3 із фосфориту Каратау.....	126
4.4. Матеріальний баланс одержання фосфорної кислоти із Незвиського фосфориту	129
4.5. Теплові баланси процесів.....	130
4.5.1. Тепловий баланс вдосконалення електротермії фосфору.....	130
4.5.2. Тепловий баланс одержання фосфорної кислоти із Незвиського фосфориту.....	131
4.6. Техніко-економічні дослідження запропонованих технологій.....	132
4.6.1. Дослідження собівартості POCl_3 по сировині і енергії.....	132
4.6.2. Калькуляція собівартості одержання 1 т фосфорної кислоти із Незвиського фосфориту.....	134
Висновки до розділу 4.....	135
ОСНОВНІ ВИСНОВКИ.....	136
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	138
ДОДАТКИ	153

ВСТУП

Актуальність теми. Розвиток національного виробництва фосфору, фосфоровмісних продуктів пов'язаний з необхідністю зменшення імпорту та розширення власної сировинної бази. Країна з потужного виробника мінеральних добрив, кормових фосфатів, миючих засобів та інших фосфоровмісних продуктів перетворилась на їх імпортера. Відсутність високоякісної вітчизняної сировини спонукає до пошуків шляхів розв'язання проблеми одержання фосфоровмісних продуктів із залученням нетрадиційних джерел сировини. Перспективним джерелом забезпечення України фосфатною сировиною є власні родовища фосфоритів та апатитів, у розвіданих запасах яких міститься близько 3,9 млрд. т P_2O_5 [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 відносяться до забалансових. Наявність породоутворюючих мінералів у вітчизняних рудах ускладнює екстракційну та електротермічну переробку сировини, погіршує техніко-економічні показники, веде до утворення побічних продуктів та забруднення довкілля.

Виконаний огляд літератури з питань електротермії та газовідновної переробки фосфатної сировини показав, що економічним та ефективним методом переробки забалансової фосфатної сировини може бути застосування газовідновної переробки. В цьому методі не ставляться жорсткі вимоги до хімічного складу сировини, зменшується температурний режим процесу, відновлення відбувається в твердому агрегатному стані, що дає можливість комплексно розв'язати питання використання всіх складових сировинних компонентів і вирішити завдання охорони навколишнього середовища.

Усе сказане дає підстави стверджувати, що розроблення ефективної технології перероблення фосфатних руд газовими відновниками в присутності добавок елементного хлору є своєчасним і актуальним завданням, вирішення якого гарантує не лише ресурсо- і енергозбереження, а й забезпечення України

конкурентоспроможними продуктами, чому й присвячується дисертаційна робота.

Зв'язок роботи з науковими програмами. Дисертаційна робота виконувалась згідно з планами НДР кафедри хімії Вінницького державного педагогічного університету ім. М. Коцюбинського, зокрема, з проблеми «Вивчення наукових основ та розробка новітніх процесів одержання фосфору, фосфоровмісних продуктів, добрив і матеріалів» на замовлення МОН України (№ держреєстрації 0100U0052, 0103U003242) за напрямом № 70 «Наукові основи хімічної технології створення нових неорганічних речовин та матеріалів хіміко-технологічної переробки мінеральної сировини України» та «Хімія фосфору та його сполук» відповідно координаційного плану НДР НАН України з проблеми «Неорганічна хімія», у яких здобувач брав безпосередню участь як виконавець.

Мета і завдання дослідження. Мета дисертаційної роботи полягає у розробленні нових технологічних процесів переробки фосфатної сировини методом відновлення в твердому агрегатному стані сумішами газових відновників і хлору у фосфатну кислоту та фосфор(V) оксохлорид та їх теоретичному обґрунтуванню.

Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити такі завдання:

1. Встановити термодинамічні дослідження систем трикальційфосфат-газові відновники-хлор та його леткі похідні сполуки, визначити рівноважні склади продуктів досліджуваних систем;

2. Знайти умови відновлення фосфору із фосфатних систем при застосуванні сумішей газових відновників з хлором;

3. Визначити кінетичні закономірності впливу кальцій карбонату на ступінь відгонки фосфору та технологічний режим процесу твердофазного відновлення трикальційфосфату природним газом, визначити вплив основних технологічних параметрів процесу (температури, кількості добавки CaCO_3 , інших добавок) на технологічні параметри відновлення фосфору з трикальційфосфату і природних фосфатних руд, визначити оптимальні

значення цих параметрів та фізико-хімічні властивості одержаних твердофазних продуктів;

4. Вивчити можливість та умови зниження температурного режиму відновлення фосфору із фосфатних систем;

5. Обґрунтувати основні стадії і розробити технологічну схему вилучення фосфору із фосфатних систем з використанням тетрахлорометану;

6. Обґрунтувати основні стадії і розробити технологічну схему вилучення фосфору із фосфатних систем з використанням карбон(IV) оксохлориду;

7. Виконати техніко-економічний аналіз запропонованих нових технологічних процесів переробки фосфатної сировини, на підставі чого зробити висновок щодо їх техніко-економічної ефективності.

Об'єкт дослідження – процеси перероблення забалансової фосфатної сировини шляхом газовідновної відгонки летких сполук фосфору та одержання його хлорпохідних сполук.

Предмет дослідження – теоретичні та технологічні закономірності взаємодії трикальційфосфату з карбон(II) оксидом у присутності елементного хлору, а також взаємодії хлоралканів з трикальційфосфатом з виділенням хлоридів і хлороксидів фосфору, як кінцевих продуктів та напівпродуктів гідролізу хлоридів фосфору в розчинах H_3PO_4 з одержанням HCl і H_3PO_4 .

Методи дослідження. Термодинамічний аналіз з дослідженнями енергетики процесів перетворення, енергії Гіббса, констант рівноваги, рівноважних концентрацій та ступенів перетворення. Кінетичні дослідження з визначенням оптимальних параметрів: температурного режиму, тривалості процесу, витратних коефіцієнтів на вихід кінцевих продуктів та умов одержання хлорпохідних летких сполук фосфору. Хімічні та інструментальні методи аналізу (титрометричний, гравіметричний, рентгенофазовий, спектральний). Метод інтерполяції для розрахунку невідомих термодинамічних параметрів досліджуваних речовин. Математичну обробку експериментальних даних здійснювали за допомогою комп'ютерних програм (MS Office, Origin Pro,

АСТРА 4 v. 1.06, HSC Chemistry v. 5.11, Thermo-Calc, Match! v. 1.9, QualX v. 1.2).

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що одержані в роботі результати становлять фізико-хімічну основу розроблених технологічних процесів переробки фосфатної сировини у фосфор(V) оксохлорид і фосфатну кислоту.

1. *Вперше* одержано теоретичні закономірності і кількісні залежності відновлення трикальційфосфату в присутності домішок кальцій карбонату, а також встановлено кінетичні характеристики цього процесу (область перебігу, константу швидкості, температурний коефіцієнт, енергію активації) та *встановлено* причини сповільнення відгонки фосфору при наявності домішок кальцій карбонату і розраховано термодинамічні параметри висококоординованих кальцієвмісних фосфатів (тетра-, пента- та гексафосфату), що дозволило оптимізувати технологічні параметри переробки фосфатної сировини.

2. *Вперше* встановлено збільшення швидкості відгонки фосфору за рахунок ізоляції CaO від відновленого фосфору через хлорпохідні продукти, що дає змогу здійснити технологічні операції порівняно в низькому температурному інтервалі (623 – 823K) з використанням існуючого технологічного обладнання.

3. *Вперше* на основі термодинамічних розрахунків, експериментальних досліджень *визначено* найбільш ефективні фізико-хімічні умови і технологічні параметри розкладу фосфатної сировини з одержанням фосфор(V) оксохлориду і фосфатної кислоти із застосуванням тетрахлорометану і карбон(IV) оксохлориду, що дозволило уникнути енергоємного окисно-відновного механізму і перевести його в більш ефективний обмінний процес.

4. *Встановлено* кінетичні характеристики розкладу трикальційфосфату та Незвиського фосфориту тетрахлорометаном і карбон(IV) оксохлоридом, які дозволяють оптимізувати процес переробки фосфатної сировини.

Практичне значення одержаних результатів. На підставі комплексу теоретичних та експериментальних досліджень розроблено технологічний

режим і технологічну схему низькотемпературного методу ($300 \div 700^\circ\text{C}$) переробки фосфатних руд з одержанням фосфору, його хлоридів та оксохлоридів з використанням фосфатної сировини, яка може регламентуватись тільки за вмістом P_2O_5 (більше 10%). Оксиди лужних, лужноземельних металів, заліза, алюмінію, силіцію та інші не регламентують сировинну базу для її переробки.

Запропоновано: - спосіб переробки фосфатної сировини, який дозволяє відганяти фосфор із фосфатної сировини у вигляді хлорпохідних сполук при $300 \div 700^\circ\text{C}$ з використанням відхідних газів (патент України №62454, МПК С 01 В 025/10, опубл. 25.08.2011, Бюл. №16);

- спосіб одержання фосфорної кислоти шляхом гідролізу POCl_3 у концентрованій H_3PO_4 при температурі вище 50°C (патент України №62456, МПК С 01 В 025/18, опубл. 25.08.2011, Бюл. №16);

- спосіб низькотемпературного ($300 \div 700^\circ\text{C}$) одержання фосфор(V) оксохлориду, який дозволяє переробляти фосфатну сировину, яка регламентується тільки за вмістом P_2O_5 (більше 10%) (патент України №62455, МПК С 01 В 25/00, опубл. 25.08.2011, Бюл. №16);

- спосіб одержання фосфоровмісних газів, який дозволяє зменшити температурний режим відновного процесу до 600°C (патент України №34754, МПК С 01 В 025/10, опубл. 26.08.2008, Бюл. №16);

Удосконалено принципову технологічну схему електротермії фосфору, що ґрунтується на використанні, як вторинного відновника, карбон(II) оксиду для відгонки фосфору з фосфатних руд з одержанням фосфор(V) оксохлориду та дозволяє комплексно використовувати відхідні гази у електротермії фосфорних виробництв, зменшує витрату коксу і електроенергії на вилучення фосфору.

Теоретичні та технологічні положення, одержані внаслідок виконання дисертаційної роботи впроваджені у навчальний процес кафедри хімії та методики навчання хімії для студентів спеціальностей 6.040101 Хімія* Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського.

Одержані результати передано для впровадження у виробництво ДП «Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів».

Особистий внесок здобувача полягає у виконанні теоретичних та експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів, розробленні технологічної схеми та технологічних режимів, виконанні матеріальних, теплових і техніко-економічних розрахунків, узагальненні і формулюванні основних положень дисертаційної роботи та висновків. Роботи [107, 111, 135, 136] написані автором дисертації особисто. Внесок співавторів спільних публікацій полягає в обговоренні результатів досліджень та їх узагальненні. Формулювання мети та завдань роботи, обговорення результатів досліджень, їх інтерпретація, узагальнення і формулювання висновків виконувались разом з науковим керівником д.т.н., професором Петруком В.Г.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертаційної роботи розглядались на Міжнародній науково-практичній конференції «Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин» (м. Черкаси, 2004 р.), III Українській конференції з технології неорганічних речовин з міжнародною участю (м. Дніпропетровськ, 2006 р.), IV Українській конференції з технології неорганічних речовин з міжнародною участю (м. Дніпродзержинськ, 2008 р.), Международной научной конференции «Рациональное использование природных ресурсов – основа устойчивого развития» (г. Бельцы, Молдова, 2013г.), наукових семінарах кафедри хімії ВДПУ ім. М. Коцюбинського (2002-2017 р.р.).

Публікації. За результатами досліджень дисертаційної роботи опубліковано 19 наукових праць, з них 7 у фахових наукових виданнях та одержано 5 деклараційних патентів України на винаходи.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із анотації, вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 184 сторінки, зокрема основний зміст роботи

викладено на 125 сторінках комп'ютерного тексту. Робота містить 33 рисунки, 21 таблицю, 4 додатки на 32 сторінках, список використаних джерел із 146 найменувань.

Автор висловлює щирі вдячності на жаль уже покійним науковим консультантам – д.т.н. професору Крикливому Д.І. та к.т.н., доценту Ковальчуку О.В., а також науковому керівнику, д.т.н., професору, Заслуженому природоохоронцю України Петруку В.Г. за мудрі поради та колективу кафедри хімії та методики навчання хімії за всебічне сприйняття.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ І ПЕРСПЕКТИВ РОЗВИТКУ ФОСФОРНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

1.1. Характеристика фосфоровмісної сировини і розвитку фосфорної промисловості України

Актуальною проблемою хімічної промисловості та народного господарства України є створення вітчизняної сировинної бази фосфору та фосфоровмісних продуктів, розробка нових, ефективних, економічно доцільних та екологічно чистих технологій комплексної переробки фосфоровмісної сировини.

В Україні на даний час відсутні родовища високоякісної фосфатної сировини і це зумовлює економічну залежність країни від імпорту апатитів дефіциту фосфорних добрив, фосфоровмісних продуктів, фосфору. Крім цього, відсутність якісної фосфатної сировини обмежує виробничу завантаженість існуючих заводів з виробництва добрив. Розвідані запаси фосфоровмісних руд України складають приблизно 3,9 млрд. т руди і можуть забезпечити власні потреби у фосфорних добривах [1, 3, 4, 5]. Однак низький вміст P_2O_5 у відомих родовищах фосфоритів та наявність в них різних домішок (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 та ін.) дозволяє віднести вітчизняну фосфатну сировину до забалансової. У зв'язку з цим виникає необхідність пошуку нових підходів у технології переробки власної фосфатної сировини, які враховували б сучасні вимоги.

Хімічний склад перспективних родовищ фосфатної сировини України наведено в табл. 1.1. та на рис. 1.1. Фосфорити відомих родовищ можна класифікувати за складом породоутворюючої маси на карбонатні, глинисті, силіцієві та змішаного типу. Крім того, їх можна розділити за властивостями і природою на апатити, фосфорити та зернисто-фосфатні породи.

Одним з найпотужніших в Україні є Ратнівське родовище жовнових фосфоритів силіцієвого типу із запасами 784 млн. т та середнім вмістом P_2O_5

5,47%. Однак, в цих рудах наявна значна кількість кремнезему і кальцій оксиду. Збагачений концентрат містить 19-23% P_2O_5 .

Таблиця 1.1

Характеристика запасів фосфатної сировини родовищ України

№ п/п	Родовище	Запаси P_2O_5 , млн. т
1	Осиківське	4
2	Незвиське	10,5
3	Новополтавське	15
4	Стремигородське	16
5	Зозуленецьке	100
6	Маневичсько-Клеванське	494
7	Здолбунівсько-Тернопільське	543
8	Ратнівське	784
9	Милятинське	0,4

Типовим прикладом карбонатвмісних фосфатних руд є Незвиське родовище, загальні запаси якого складають 10,5 млн. т P_2O_5 . Основними мінералами незвиських руд є фосфорит – 60% та кальцит – 20%. Вміст P_2O_5 в них становить близько 20%.

Стремигородське родовище апатитвмісних руд глинистого типу включає первинні каоліни з вмістом глини – 54%, TiO_2 – 6,23%, P_2O_5 – 1,93%. В результаті збагачення корінних руд цього родовища одержують ільменітовий концентрат та апатит із вмістом P_2O_5 до 38,8%.

Продуктивність Новополтавського родовища по руді становить 13 млн. т P_2O_5 корінних руд та 2 млн. т P_2O_5 руд вивітрювання.

Запаси Осиківського родовища складають 4 млн. т P_2O_5 . Це родовище характеризується двома основними типами руд: кальцитові та силікатні, що містять відповідно 3 – 4% та 5,63% P_2O_5 .



Рис. 1.1. Класифікація фосфоровмісних родовищ України за: а) складом породоутворюючої мінеральної маси; б) властивостями і природою.

Останнім часом відкрито декілька перспективних родовищ фосфоритів: Здолбунівсько-Тернопільське (543 млн. т P_2O_5), Маневичсько-Клеванське (494 млн. т P_2O_5) та Зозуленецьке (100 млн. т P_2O_5) [3].

Доцільність переробки існуючих та нових родовищ фосфатних руд України в значній мірі буде залежати від ступеня вивченості їх мінералогічного складу, технологічних досліджень збагачення, а також вивчення різноманітних напрямків та розробки ефективних технологій їх використання.

В Україні відсутні підприємства по одержанню фосфору. Фосфорні добрива вироблялись на кількох заводах (Арм'янськ, Слов'янськ, Суми, Дніпродзержинськ). До 1991 року в Україну поставлялось близько 2,2 млн. т хібінського апатитового концентрату [3, 4]. Останнім часом виробництво

фосфорних мінеральних добрив значно скоротилось із-за суттєвого підвищення цін на апатитовий концентрат та збільшення затрат на його перевезення.

До недавнього часу в Україні фосфатну сировину практично не видобували, за винятком близько 20,0 тис. т попутного видобутку на Кашимбурунському залізорудному комбінаті [4].

Автори ряду робіт [4-7], зазначають, що для послаблення негативного впливу виробництва на довкілля і використання фосфоровмісних добрив та для зменшення витрат матеріальних і енергетичних ресурсів можна відмовитися від використання хібінських апатитових концентратів і імпорتنих фосфоритів. При цьому альтернативною фосфорною сировиною може бути імпортна знефторена екстракційна (54% P_2O_5) (ЕФК) та екологічно чиста суперфосфорна (71–72% P_2O_5) (СФК) кислоти. Використання саме цих кислот у виробництві добрив замість апатитових і фосфоритових концентратів за останні 10 – 15 років значно розширилось у багатьох розвинутих країнах світу. Це підтверджується збільшенням обсягу їх реалізації на світовому ринку фосфорної сировини до 4 млн. т P_2O_5 на рік. Імпорт та використання цих кислот дасть змогу зменшити обсяги виробництва сульфатної кислоти, покращити асортимент та якість добрив, а також значно знизити матеріальні та енергетичні витрати та одержувати екологічно чисті фосфорні добрива.

Аналіз даних таблиці 1.2 показує, що концентрати Стремигородського та Новополтавського апатитів характеризуються значним вмістом P_2O_5 і можуть використовуватись для одержання фосфору та його похідних електротермічним чи газовідновним методами. Однак, ця сировина повинна, в першу чергу, забезпечити потреби існуючих потужностей виробництва мінеральних добрив, кормових фосфатів, миючих засобів, тощо.

Фосфорити зазначених родовищ за своїм складом відносяться до забалансових фосфатних руд і не можуть рекомендуватись для електротермічної переробки. Одночасно вони задовольняють вимоги газовідновного методу одержання фосфору. Наприклад, жовна Ратнівського

Хімічний склад фосфатної сировини родовищ України

№	Родовище апатиту або фосфориту	Вміст компонентів, % мас.													
		CaO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	FeO	Al ₂ O ₃	MgO	F	CO ₂	SiO ₂	TiO ₂	MnO	K ₂ O+Na ₂ O	H ₂ O	Н.з.
Родовища апатитів (руда, концентрат)															
1	Стремигородське:														
	корінна руда	-	2,65	-	-	24,00	-	-	-	-	6,74	-	-	0,46	-
	руда вивітрення	-	2,64	-	-	24,00	-	-	-	-	7,08	-	-	9,50	-
	руда каолінова	-	1,93	-	-	54,00	-	-	-	-	6,23	-	-	23,0	-
	концентрат	51,50	38,4	0,84	-	-	0,62	2,25	-	-	-	-	-	-	5,24
2	Новополтавське:														
	корінна руда	11,22	4,30	1,26	1,80	22,45	1,02	-	-	30,00	1,12	1,60	0,49	-	-
	руда вивітрення	33,05	9,20	4,30	4,23	5,58	5,72	0,73	20,73	16,05	0,49	0,34	2,35	1,05	-
	концентрат (1)	41,50	37,50	0,70	-	0,40	0,60	2,10	1,60	-	-	-	-	-	0,90
	(2)	53,25	37,00	1,00	-	0,50	2,00	1,80	4,00	-	2,55	-	-	-	-
Родовища фосфоритів (руда, жовна, концентрат)															
3	Ратнівське:														
	жовнова руда	13,9	7,30	1,85	-	1,05	0,50	-	2,50	-	-	-	-	-	-
	палеогенова руда	9,56	5,30	0,41	0,66	1,08	-	-	2,28	79,02	0,17	0,21	0,75	-	-
	четвертинна руда	0,10	2,87	0,54	0,58	2,03	-	-	1,52	84,20	0,10	0,28	1,22	0,50	-
	жовна	20,58	15,36	0,41	1,00	1,67	0,03	-	-	52,55	0,13	0,46	1,12	-	0,35
	концентрат (1)	26,20	19,80	1,70	1,30	1,40	0,60	-	8,50	36,80	0,20	-	1,20	-	-
	(2)	37,45	22,23	2,60	1,98	0,70	0,53	-	6,67	20,20	0,25	0,04	1,55	-	2,7
4	Незвиське: руда	43,00	23,00	1,50	0,10	1,20	1,60	-	-	-	-	-	-	-	-
5	Осиківське: руда	43,30	5,27	2,30	-	-	-	1,13	-	-	-	-	-	-	-
6	Милятинське	27,02	6,69	3,63	-	3,56	1,14	-	15,71	35,54	0,33	0,07	2,76	1,49	-

родовища без будь-якої підшихтовки можуть використовуватись безпосередньо для отримання фосфору. Природна сировина такого типу має відповідний модуль кислотності. Для жовен Ратнівського родовища модуль кислотності становить 2,64, що задовольняє вимоги газовідновного методу отримання фосфору [8].

Розвідані запаси фосфатних руд в Україні є низькоякісними (середній вміст P_2O_5 3 ÷ 10%) і важкозбагачуваними внаслідок вмісту кальцій та магнійвмісних карбонатних порід (до 21%), кислотнорозчинних оксидів та ін. Проте, використовуючи досвід ряду країн (Бразилія – 5 – 12% P_2O_5 , Швеція – 2% P_2O_5 , Фінляндія – 4% P_2O_5 , ПАР – 8 – 11% P_2O_5 та ін.), що перейшли до промислової переробки своїх збіднених родовищ фосфатних руд, можна стверджувати, що вітчизняна сировина теж може з успіхом використовуватися для виробництва фосфору, його похідних продуктів та добрив. 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 не вирішують в цілому проблему переробки вітчизняних фосфатних руд, особливо карбонатвмісних. Високий вміст карбонатів кальцію і магнію, оксидів заліза, силіцію та алюмінію зумовлюють збільшення витрат дефіцитних реагентів та матеріалів, приводять до одержання продуктів з низьким вмістом P_2O_5 , до незадовільних їх властивостей та якості [7]. Вищезазначене викликає необхідність пошуку принципово нового підходу до переробки фосфорвмісних руд України. Виходячи з цього, значний інтерес представляють нові (не кислотні) методи термічної переробки фосфатної сировини, які мають ряд суттєвих переваг: дають можливість розширити сировинну базу фосфорної промисловості, комплексно використовувати фосфатну сировину практично з будь-яким хіміко-мінералогічним складом (в т.ч. карбонатвмісну), одержувати багатокomпонентні мінеральні добрива [5, 6].

Таким чином, проведений аналіз сучасного стану сировинних ресурсів

України та концепцій розвитку фосфорної промисловості дозволяє зробити висновки:

1. На даному етапі в Україні практично відсутня власна фосфатна сировинна база для задоволення потреб діючих заводів з виробництва фосфору та фосфорних добрив;

2. Розвідані вітчизняні фосфоровмісні руди є забалансові, запаси їх досить значні і можуть повністю забезпечити потреби України у фосфоровмісних продуктах;

3. Відсутність вітчизняних підприємств по одержанню елементного фосфору, хлоридів та сульфідів фосфору спонукає до пошуку новітніх технологій переробки власної фосфорної сировини і одержання фосфоровмісних продуктів.

1.2. Аналіз термічних методів одержання фосфору

Виробництво фосфору в даний час проводиться в основному електротермічним методом. Поряд з електротермією фосфору за останні роки з'явилась значна кількість публікацій по одержанню фосфору твердофазним та плазмохімічним методами. Відсутність відповідного фінансування, технологічного обладнання не дозволила впровадити ці методи у виробництво. Нижче розглянуто основні публікації з хімії та технології цих методів.

1.2.1. Характеристика електротермічного методу виробництва фосфору. Відновлення трикальційфосфату вуглецем до фосфору було відкрито Бертьє в 1826 році [9]. При наявності силіцій(IV) оксиду процес фосфороутворення значно покращується. Реакція починається при 1373 К і з підвищенням температури перебігає із значною швидкістю і з виходом фосфору до 92%. Процес описується сумарним рівнянням:



Ця реакція при застосуванні електронагріву була прийнята за основу існуючого електротермічного способу в промисловості [10]. Швидкість процесу та ступінь вилучення фосфору залежить від температури, кількості та якості добавки силіцій(IV) оксиду, природи і витрати вуглецю [11, 12]. Наступні дослідження були направлені на вдосконалення технології електротермічного методу одержання фосфору. На основі детальних експериментальних досліджень з відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ вуглецем та кінетичного аналізу результатів досліджень авторами [13, 14] зроблено висновки, що відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ вуглецем визначається взаємною дифузією реагуючих речовин і до 1673К у відсутності SiO_2 протікає в твердому стані. Фактори, які сприяють дифузії в твердих тілах (дроблення, брикетування, підвищення температури плавлення, введення флюсуючих добавок), збільшують ступінь відновлення фосфору вуглецем. При відновленні $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в рідкій фазі температура плавлення шихтових матеріалів визначається модулем кислотності шихти [15, 16]. Зменшення модуля кислотності веде до зміни порядку реакції і до збільшення енергії активації. Відновлення фосфоритів при 1400 – 1500 К і $M_k = 0,4 \div 0,7$ відбувається в кінетичній або перехідній областях. Модуль кислотності шихт і утворених в процесі відновлення шлаків значно впливає на вихід фосфору і вміст P_2O_5 в шламі.

Позитивну дію на швидкість відновлення фосфору зумовлює і додавання алюміній оксиду до кальцій фосфату [17, 18]. При цьому суттєве значення відіграє кристалічний стан Al_2O_3 . Введення кристалічного Al_2O_3 , в протилежність аморфному, в значній мірі сповільнює процес [18]. Однак, необхідно відзначити, що при відновленні фосфоритів у розплаві велике значення мають фізичні властивості шихти – в'язкість, текучість рідкої фази, перегрів відносно температури плавлення, а також вміст в шлаках інших компонентів. При ідентичних фізико-хімічних властивостях шлаків вплив SiO_2 і Al_2O_3 на процес є подібним [19-21].

Основною сировинною базою електротермічного методу одержання фосфору в колишньому СРСР були фосфорити родовища Каратау. Над впровадженням технології та вивченням теоретичних основ процесу електротермії фосфору була задіяна значна кількість науковців як академічних, так і галузевих (НИУИФ, ЛенНИИГипрохим, УНИИХим, КазНИИГипросфосфор) інститутів. Зусилля вчених були спрямовані на дослідження відновлення каратауських фосфоритів, удосконалення технології електротермічної переробки, використання відходів фосфорної промисловості. З цих питань опубліковано значну кількість праць. Теоретичні основи електровідгонки фосфору із фосфоритів Каратау висвітлені в роботах [14, 21, 22, 23]. Значні зусилля були направлені на дослідження заміни коксу іншими, більш доступними твердими відновниками [24, 25, 26]. Незважаючи на наявність в літературі достатньої кількості робіт по грануляції та брикетуванню дрібних фракцій, питання використання дрібних відходів фосфорної сировини до кінця не вирішене [27-29]. В літературі відсутні відомості по використанню в електротермії забалансових фосфоритів, алюмофосфатних та інших руд, переробка яких має велике значення, зокрема, в Україні в існуючий період і в перспективі. З аналізу наукових праць, присвячених електротермічному методу одержання фосфору, можна зробити ряд узагальнень:

- відновлення фосфору в електротермічному методі відбувається в розплаві фосфатної шихти при температурі $1723 \div 1873$ К;

- енерговитрати, пов'язані з покриттям ендоефектів основної та побічних реакцій, нагріву компонентів фосфатної шихти до температури відновлення фосфору, плавлення фосфатної шихти, перегонки летких продуктів та інших витратних статей теплового балансу, покриваються електронагрівом в трифазних печах;

- модуль кислотності фосфатних шихт [16] дорівнює:

$$M_k = \frac{SiO_2}{CaO + MgO + K_2O} = 0,7, \quad (1.2)$$

згідно з яким передбачається утворення в шлаках $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$. При цьому модулі кислотності досягаються найнижчі температури евтектичних сумішей і задовільна текучість фосфатних шлаків;

– електротермічний метод висуває жорсткі вимоги до сировинних матеріалів. Вміст P_2O_5 у фосфоритах повинен бути не менше 21%. Фосфорити з вмістом менше 21% віднесені до забалансових. Фосфорити та флюси лімітуються на вміст сполук заліза, лужних металів, оксидів алюмінію, магнію та інших елементів. Останні, маючи високу температуру плавлення, змінюють фізичні властивості розплавів фосфатних шихт. Залізо фосфатної шихти та електродної маси зменшує вихід фосфору за рахунок зв'язування його в ферофосфор;

– в якості відновника фосфатних шихт в електротермічному методі використовується високоякісний металургійний кокс;

– електротермічний метод одержання фосфору ставить жорсткі вимоги до гранулометричного складу сировинних матеріалів. До 50% компонентів шихт у вигляді дрібних фракцій без додаткової підготовки (грануляція, пресування і т.п.) не можуть використовуватись в електротермії фосфору;

– у процесі електровідгонки фосфору солі лужних металів переганяються і конденсуються в шламонакопичувачах. Там же конденсуються під шаром води сполуки відновленого силіцію і його оксиду(II), окислені сполуки фосфору та інші леткі компоненти шихти;

– тверді відходи електротермії фосфору являють собою сплав $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ з різними термічно стійкими домішками. Використання відходів на практиці має низку проблем. Переробка шлаків за рахунок різкого охолодження на шлакогравій ускладнює екологічну ситуацію та призводить до енергетичних і сировинних втрат;

– газофазні продукти, що складаються переважно з карбон(II) оксиду із домішками сполук флуору, парів несконденсованого фосфору, його нижчих оксидів, фосфіну, дифосфіну спалюються на факелах, що наносить значну екологічну шкоду навколишньому середовищу і призводить до енергетичних

втрат. Практичне використання газофазних відходів є проблематичним, насамперед, із-за їх високої вибухо- та пожежонебезпечності.

1.2.2. Газовідновна переробка фосфатної сировини. Найбільш поширеними газовими відновниками, які використовуються на практиці відновних процесів є водень, карбон(II) оксид, природний газ та їх суміші. На основі проведених досліджень, а також аналізу робіт [30-32] встановлена температурна закономірність зміни активності розглянутих промислових відновників [33]. До 750 К активність відновників зростає в ряду $\text{CH}_4 - \text{C} - \text{H}_2 - \text{CO}$. В інтервалі 750 – 1000 К порядок розміщення відновників змінюється в чіткій послідовності. Спочатку активність зростає в ряду $\text{C} - \text{CH}_4 - \text{H}_2 - \text{CO}$, потім $\text{C} - \text{H}_2 - \text{CH}_4 - \text{CO}$, $\text{C} - \text{H}_2 - \text{CO} - \text{CH}_4$, $\text{H}_2 - \text{C} - \text{CO} - \text{CH}_4$, $\text{H}_2 - \text{CO} - \text{C} - \text{CH}_4$. Остання послідовність відновників з підвищенням температури є стійкою. При температурах нижче 1050 К в процесах відновлення метаном і вуглецем більш ймовірним є утворення водяної пари і карбон(IV) оксиду, а вище 1050 К – водню і карбон(II) оксиду. Відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ карбон(II) оксидом і воднем при температурах до 1600 К є термодинамічно малоймовірним. Отже, одержані дані свідчать про те, що як карбон(II) оксид, так і водень не рекомендуються як відновники фосфору, оскільки фосфор не сумісний з водяною парою при температурах нижче 1400 К, а карбон(IV) оксид може окислювати фосфор при досліджуваних температурах.

Встановлену теоретичним шляхом закономірність температурної зміни активності відновників ряду $\text{CH}_4 - \text{C} - \text{H}_2 - \text{CO}$ перевірено і підтверджено експериментально при відновленні сульфатів, фосфатів та оксидів металів [33]. На активність відновників можуть впливати ряд суттєвих факторів: розміри молекул відновників та окисників, їх полярність, умови ведення процесу, стан реакційної поверхні, тощо [34, 35]. В окисно-відновних високотемпературних процесах з використанням в якості відновника природного газу також є ускладнення. Розпад метану на вуглець і водень починається в межах 973 – 1073 К і з підвищенням температури різко зростає [36]. Саме ця особливість метану

призвела до різних поглядів [34-36] на застосування природного газу в високотемпературних відновних процесах. Використовуючи багатократні витрати природного газу, фосфатні шихти в процесі відновлення завуглювались піровуглецем і відновлення трикальційфосфату переводилось в режим відновлення фосфору малоактивним графітом. За умови невеликих витрат природного газу (близьких до стехіометричного) усувається графітизація шихти і відновлення фосфору при наявності оксидозв'язуючих добавок доходить до практичного завершення [37-42]. Термічний розпад вуглеводнів в реакційній зоні при відновленні трикальційфосфату залежить від природи оксидозв'язуючих добавок та фізичного стану фосфатної шихти. Поява рідкої фази гальмує газовідновний процес. При цьому, у випадку відновлення природним газом, спостерігається інтенсифікація термічного розпаду метану і зменшення ступеня вилучення фосфору. Ступінь використання вуглеводнів у відновному процесі залежить від температури, окисної здатності окислювача, каталітичної дії вихідних і кінцевих твердофазних продуктів, витрат природного газу та інших факторів.

На основі аналізу літературних джерел відновлення завуглених фосфатних шихт в атмосфері водню і аргону [40], відновлення фосфатних шихт продуктами синтезу вуглеводневих радикалів [41] можна зробити висновок про радикальний механізм відновлення сольових систем вуглеводнями. Для збереження вуглеводневих радикалів та вуглеводнів у реакційній зоні, зменшення непродуктивної їх витрати на термічний розклад доведено експериментально і зміщення рівноваги розпаду вуглеводнів в сторону їх збереження шляхом розбавлення природного газу воднем, оксидом вуглецю, їх сумішами або продуктами відновних процесів [41].

Відновлення трикальційфосфату карбон(II) оксидом, яке спостерігали автори робіт [43], відбувається при 1373-1573 К. В роботі [44] вказується, що $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ не відновлюється карбон(II) оксидом. Карбон(II) оксид може бути використаний в технології фосфору для завуглювання шихти за рахунок його термічного розпаду [45, 46]. При 1573 К і витраті водню 2,7 л/хв ступінь

відновлення трикальційфосфату та фторапатиту становив 22,7% і 22,8%, при 1673К відповідно 51,1% і 46,1% [43]. Добавка парів води в газову фазу різко гальмує фосфоровиділення. На відновлення фосфоритів воднем позитивно діють добавки (в шихту) Na_2CO_3 , MgO і особливо Na_2SO_4 . Детальні дослідження з відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ воднем та карбон(II) оксидом були проведені в роботах [47, 48]. Автори роблять висновки, що незначний ступінь відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ воднем та карбон(II) оксидом при багатократних їх витратах може відбуватися також атомарним воднем та вуглецем розкладу оксиду вуглецю: $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$.

Дослідження з використання природного газу для одержання фосфору вперше були проведені Падовані і Нарделла [49]. Для дослідів ними використовувалась шихта фосфориту родовища “Фуокі дель Легно” і силіцій(IV) оксиду в співвідношенні $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$. При 1373К за дві години було досягнуто практично повне (97,8%) перетворення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, при 1573К ступінь відновлення зріс до 98,8%. Процес, за їх даними, відбувався згідно реакцій:



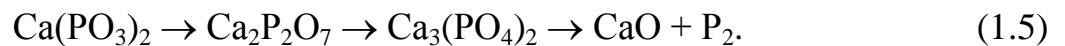
При відновленні спостерігалось виділення піролізного вуглецю, кількість якого залежала від температури та витрат природного газу. В роботах з відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ метаном наявні розбіжності. Так, на основі експериментальних досліджень з відновлення трикальційфосфату і апатиту природним газом, який брався з багатократним надлишком, автори робіт [43, 50] дійшли висновку, що відновна активність природного газу значно нижча за активність вуглецю і її можна прирівняти до активності водню.

Роботи [51-57] були спрямовані на дослідження теоретичних основ відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ природним газом, кінетичних особливостей

фосфороутворення та вивчення впливу окремих технологічних параметрів на одержання фосфору газовідновним твердофазним методом.

Вивчення процесу фосфороутворення розпочато було Беркманом Я.П. та Климовичем О.Й. з відновлення метафосфорної кислоти, метафосфату та пірофосфату кальцію [58-61]. Основним продуктом відновлення метафосфорної кислоти метаном є елементарний фосфор. При низьких температурах та із збільшенням витрат метану збільшується вихід фосфіну.

Відновлення метафосфату починається при 1173 К, а при наявності SiO_2 – при 1123 К. Крива залежності ступеня відновлення кальцій метафосфату від температури має дві площадки при 1223 – 1323 К і 1373 К – 1423 К, які пояснюються ступеневим характером відновлення фосфатів:



Кожна стадія протікає в певному інтервалі температур. До 1373 К оксидозв'язуючі добавки не приймають участі у відновленні. Однак, без оксидозв'язуючих добавок відновити увесь фосфор практично неможливо і лише при наявності SiO_2 при температурах вище 1373 К і невисоких витратах метану можна досягнути повного відновлення фосфору. Збільшення витрат метану веде до сповільнення відновного процесу за рахунок завуглювання фосфатної шихти і відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ піролізним вуглецем. Причина завуглювання фосфатних шихт при відновленні $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ описана в роботах [40, 54, 62]. Для зменшення піролізу природного газу пропонується використання малих лінійних швидкостей витрат, або розбавлення природного газу воднем, карбон(II) оксидом, їх сумішами або газовими продуктами до або після відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Ступінь використання природного газу в процесі відновлення фосфору залежить від природи катіону фосфату і оксидозв'язуючих добавок [63-65]. На основі аналізу літературних джерел, термодинамічних та експериментальних досліджень авторами робіт [37, 58, 61] доведено, що відновлення фосфатного іону природним газом відбувається по

радикальному механізму. Розбавлення природного газу веде до зменшення ступеня використання метану в процесі термічного піролізу, до синтезу вуглеводневих радикалів та зміщення рівноважних процесів у бік фосфороутворення. Завуглювання фосфатних шихт природним газом при температурах вище 1373 К використано в патентах США [66-68], які на другій стадії при температурі вище 1373 К в псевдозрідженому шарі відновлюють в атмосфері азоту або відхідних газів. Перебіг процесів у запропонованих патентах у дві стадії і переведення процесу в режим відновлення піролізним вуглецем негативно відрізняє їх від запропонованих методів одностадійного відновлення фосфатних шихт в твердій фазі природним газом, розбавленим воднем, оксидом вуглецю і їх сумішами або відхідними газовими продуктами до чи після конденсації із них фосфору, в присутності силіцій(IV) оксиду або алюмосилікатів [69]. Детальне вивчення ролі оксидозв'язуючих добавок в процесі фосфороутворення дало можливість замінити їх леткими сполуками сірки [70-72].

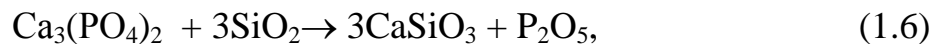
Використання в якості оксидозв'язуючих добавок летких сполук сірки, наприклад, сірководню, сірчистого газу зменшує температурний режим відновлення фосфору на 200 – 300 К. Фосфати деяких металів – заліза, алюмінію, магнію можуть бути відновлені повністю в інтервалі температур 1123 ÷ 1373К. Наявність летких сполук сірки в реакційній зоні збільшує ступінь відновлення фосфору при переробці високозалізистих фосфатних руд за рахунок зв'язування заліза в сульфід. Газовідновна переробка руд при наявності летких сполук сірки може бути ефективною, якщо фосфоровмісні гази використовувати для безпосереднього одержання фосфорних солей або мінеральних добрив із сульфатної сировини [73, 74]. Відновлення сульфатів металів парами фосфору або його леткими сполуками з сіркою із високою швидкістю і великим екзоэффектом відбувається в інтервалі температур 723 ÷ 873 К.

З аналізу даних по відновленню трикальційфосфату та фосфатних руд природним газом випливає, що в газовідновному методі (на відміну від

електротермічного) знімаються обмеження на вміст у природній сировині оксидів магнію, алюмінію, заліза та інших металів.

1.3. Механізм відновлення трикальційфосфату

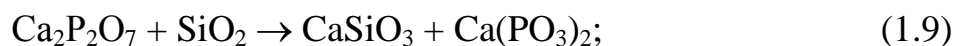
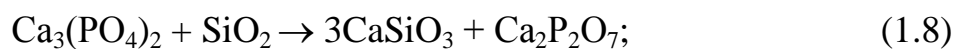
По механізму фосфороутворення в літературних джерелах відома значна кількість наукових праць, автори яких часто дотримуються протилежних поглядів, що не завжди узгоджується з дослідними даними. Обертен і Бобліке [75] вважають, що витіснення фосфорного ангідриду силіцій(IV) оксидом відбувається на I-й стадії процесу:



який далі відновлюється вуглецем:



Запропонована теорія неодноразово піддавалась критиці [75, 76]. Однак у роботах Вольфковича С.І., Азієва Р.Г. та Кушніра С.В. [77-81] отримала подальший розвиток із різницею лише в тому, що розкислення трикальційфосфату з одержанням P_2O_5 відбувається через стадії утворення піро-, мета- і поліфосфатів кальцію:

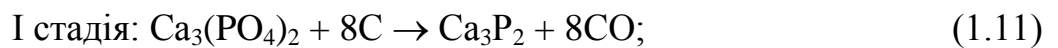


Ці дані не узгоджуються з роботами Уріха В.А., Беркутова А.Б.,

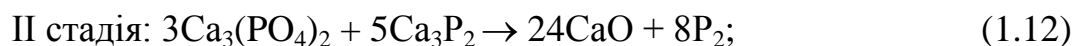
Домбровського М.М. та Горносталя В.В. [82-86], в яких показано, що термічний розклад метафосфатів лужних металів здійснюється з виділенням P_4O_{10} та утворенням більш основних фосфатів, які при високих температурах не розкладаючись випаровуються. Розклад метафосфатів лужноземельних металів при їх нагріванні відбувається з утворенням P_2O_5 , в першу чергу, пірофосфатів, а потім – тризаміщених фосфатів.

Фосфорний ангідрид, всупереч теоретичним твердженням про його виділення при термічному розкладі трикальційфосфату, успішно взаємодіє із CaO . Реакція розпочинається при 773 К [87]. В залежності від температури утворюються конденсовані фосфати різного ступеня полімеризації фосфатного іона.

Франком і Фюльднером [98] у продуктах відновлення $Ca_3(PO_4)_2$ вуглецем при 1803–1973 К було виявлено фосфід і ціанамід кальцію. Ці результати дали можливість запропонувати схему механізму через стадію утворення кальцій фосфіду:



На другій стадії фосфороутворення відбувається за рахунок відновлення трикальційфосфату кальцій фосфідом:

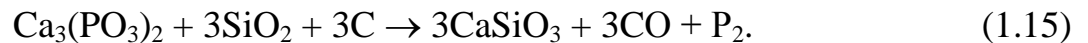
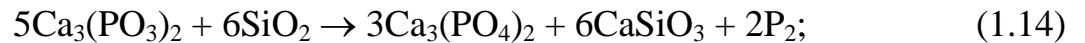


Постніков М.М. [75] та Єршов В.А. [89] довели, що утворення Ca_3P_2 відноситься до вторинного процесу. Постніков М.М. на основі аналізу літературних даних та експериментальних досліджень, одержаних разом із Михайліним А.Д. [90], дійшов до висновку, що першою стадією відновлення кальцій фосфату є утворення кальцій фосфіту, який може розкислятися силіцій(IV) оксидом з утворенням PO та PO_2 згідно схеми:



На другій стадії оксиди фосфору відновлюються вуглецем до фосфору.

Детальний аналіз літературних джерел присвячених механізму фосфороутворення, зроблений в роботі [91]. Колективом авторів [92-94] проведено дослідження вторинної стадії фосфороутворення. З першою стадією утворення трикальційфосфату вони згідні з М.М. Постніковим. На основі проведених досліджень систем: $\text{CaO} - \text{P}$, $\text{CaO} - \text{PCl}_3$ та $\text{CaO} - \text{P} -$ оксидозв'язуючі добавки доведено можливість існування $\text{Ca}_3(\text{PO}_3)_2$ у безводному середовищі. На другій стадії утворення фосфору відбувається за рахунок протікання паралельних процесів диспропорціювання та відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_3)_2$. При цьому диспропорціювання кальцій фосфіту більш імовірно і може відбуватись на порядок вище. Другу стадію утворення фосфору в присутності оксидозв'язуючих добавок можна представити схемою:



Підтвердженням достовірності запропонованого механізму [91] є інтенсифікація вилучення фосфору при відновленні $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ у присутності летких сполук сірки [95]. Завдяки зв'язуванню CaO в CaS та фосфору в леткі сульфіді, процес інтенсифікується і температурний інтервал відновлення фосфору знижується.

Зниження температурного режиму відновлення трикальційфосфату є можливим при введенні в систему хлориду водню [96]. За рахунок зв'язування CaO в хлорид, а фосфору - в хлорид фосфору температура відновного процесу може бути зниженою до $1023 \div 1123$ К. Однак експериментальне підтвердження таких даних в літературі відсутнє, хоча цей процес може мати і практичне значення. Так, за рахунок комплексної переробки фосфатної

сировини можна було б в одному технологічному режимі одержувати хлориди фосфору. Оскільки згідно існуючих технологій хлориди фосфору одержують хлоруванням елементного фосфору безпосередньо в пливці хлоридів фосфору.

На основі проведеного критичного огляду літературних джерел, де висвітлюються методи переробки фосфатних руд, можна зробити узагальнення:

Відновлення фосфатних руд газовими відновниками є можливим і ефективним при проведенні процесу в твердофазному режимі. Наявність рідкої фази буде зменшувати реакційну площу поверхні, що в свою чергу сповільнює процес.

Газовідновний метод переробки фосфатних руд знімає обмеження до хімічного складу фосфатної сировини. Цим методом можуть перероблятися фосфати алюмінію, магнію, заліза та інших металів.

Відновлення трикальційфосфату та фосфатних руд в присутності оксидозв'язуючих добавок природним газом є можливим в температурному інтервалі $1373 \div 1573$ К. При введенні в систему летких оксидозв'язуючих компонентів відновний режим процесу можна знизити до $1123 \div 1173$ К.

Для повної відновлення фосфору з фосфатних систем необхідно вводити оксидозв'язуючі добавки в кількості, що забезпечують утворення в твердій фазі метасолей лужних та лужноземельних металів.

Запропоновані методи газовідновної переробки фосфатної сировини поки що не реалізовані внаслідок відсутності апаратурного обладнання, яке дає можливість провести твердофазні газовідновні процеси в інтервалі температур близько 1273 К.

Згідно з проведеними дослідженнями встановлено, що елементний фосфор може взаємодіяти з CaO навіть при 1573 К, що вказує на можливість протікання зворотних процесів при відновленні $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ до елементного фосфору. Ці дані свідчать на те, що для прискорення відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ до елементного фосфору потрібно ізолювати кальцій оксид від утвореного фосфору. В цьому і полягає прискорююча функція оксидозв'язуючих добавок. Таким чином, встановлено, що першою стадією відновлення

трикальційфосфату є стадія утворення трикальційфосфіту.

На другій стадії фосфороутворення відбувається за рахунок протікання паралельних реакцій відновлення і, переважно, диспропорціювання трикальційфосфіту [97].

1.4. Обґрунтування вибору напрямку та задач досліджень

В критичному аналізі літературних джерел розглянуто тільки ті роботи, які є найважливішими для вибору напрямку й розкриття теоретичних питань.

З літературного аналізу даних не можна дати однозначну оцінку значення оксидозв'язуючих добавок у процесах фосфороутворення та впливу їх на термічну стійкість відновних систем, роль летких сполук сірки в прискоренні процесу відновлення фосфору, зміну активності газових відновників, складу газових продуктів, добавок в газову фазу летких сполук хлору, сірки та інших. Ці запитання є суттєвими і їх вирішення може внести цілий ряд змін в технологію виробництва фосфору та його похідних.

Аналіз літературних джерел дає можливість зробити висновок, що більшість відкритих родовищ фосфатів України відносяться до забалансових і не можуть перероблятися електротермічним і, тим більше, кислотними методами. Використання збагачених фосфоритів, наприклад, Незвиського та інших родовищ, в технології одержання простого чи подвійного суперфосфату зумовить збільшення витрати сульфатної кислоти в 1,3–1,5 рази за рахунок наявності значних кількостей кальцій карбонату. Збагачення фосфоритів, наприклад, Ратнівського родовища призводить до відділення силіцій(IV) оксиду і до збільшення вмісту кальцій оксиду у вигляді карбонату [98].

Використання концентратів потребує значних витрат, пов'язаних з подрібненням матеріалів, змішуванням їх з іншими компонентами та необхідністю термообробки. Існуючі поклади фосфоритів у ряді родовищ (Ратнівського, Осиківського) мають готовий склад компонентів для газовідновної переробки. Однак, відсутність обладнання для реалізації цього

методу не дає можливості його практичного здійснення.

Аналіз літератури дозволяє зробити висновок про недостатню вивченість процесу відновлення фосфору із забалансових фосфоритів. Наявні наукові досягнення мають більш теоретичний характер. Не вивчено вплив різних компонентів на фізичний стан твердофазних продуктів, методів зниження температури газовідновної переробки фосфатних руд, впливу добавок летких речовин з кислотними властивостями на відновлення фосфору та на збільшення відновної активності природного газу. Відновлення фосфатних солей природним газом у присутності хлору та хлорпохідних летких речовин детально не досліджувалось. З введенням в газову фазу елементного хлору можна інтенсифікувати окисно-відновні процеси за рахунок розвитку різного типу ланцюгових реакцій з утворенням активних радикалів.

Відсутність виробництва фосфору в Україні ставить в залежність нашу країну по імпорту інсектицидів, фунгіцидів, сульфідів, хлоридів фосфору та фосфоропохідних сполук. Газовідновна переробка фосфатної сировини в Україні може мати економічне значення на доцільність. Крім того, в результаті проведеного критичного аналізу сучасного стану сировинних ресурсів України та концепцій розвитку фосфорної промисловості, можна констатувати крайню необхідність пошуку нових технологій відновлення фосфатної сировини і одержання фосфорпохідних. Це зумовило мету даної роботи: дослідити процеси відновлення фосфатів природним газом у присутності хлору та його летких сполук. У зв'язку з цим нами було поставлені такі завдання проведення наступного об'єму першого етапу досліджень:

1. Дослідити вплив кальцій карбонату на окисну здатність та термічну стійкість фосфат-карбонатних систем.
2. Виконати термодинамічні дослідження відновлення трикальційфосфату газовими відновниками в присутності хлору та летких хлорвмісних сполук.
3. Визначити особливості кінетичних залежностей відновлення трикальційфосфату газовими відновниками в присутності хлору та його летких сполук.

4. Дослідити відновлення фосфору із Незвиських фосфоритів шляхом їх переробки в атмосфері газових відновників та летких сполук хлору.

5. Дослідити особливості механізму відновлення фосфатних систем сумішами газових відновників та летких сполук хлору.

6. Провести технологічну та техніко-економічну оцінку переробки забалансових фосфатних руд газовідновним методом.

Висновки до розділу 1

Підсумовуючи результати критичного огляду літературних джерел, методів та теоретичних основ відновлення трикальційфосфату, можна зробити такі узагальнення:

– Україна володіє значними запасами фосфатної сировини, які можуть повністю забезпечити народне господарство у фосфорних добривах, фосфорі та похідних фосфоровмісних продуктах;

– відкриті поклади фосфатних руд родовищ України за фізико-хімічними властивостями та хімічним складом відносяться до забалансових і не можуть перероблятися традиційними сульфатнокислотним та електротермічними методами, а тому пошук нових, економічно доцільних методів переробки фосфатної сировини є актуальним;

– схильність до відновлення фосфатного іону закономірно змінюється із зміною кислотно-основних властивостей катіонів. У порядку зростання температури початку, відновлення фосфати можна розташувати в такий ряд: $\text{Si} < \text{Al} < \text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba} < \text{Na}$. Практично повний вихід фосфору в газову фазу для фосфатів силіцію, алюмінію та магнію можна досягти при температурах близько 1250, 1325 і 1400 К відповідно. Відновлення фосфатів кальцію, барію, стронцію, натрію може протікати при 1500 К, однак вихід фосфору буде незначним. Дія мінеральних добавок на відновлення трикальційфосфату метаном переважно визначається кислотно-основними властивостями: із збільшенням кислотних властивостей CaO - зв'язуючих добавок і їх кількості ймовірність відновлення фосфору з $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ зростає;

– відновлення трикальційфосфату і фосфатних руд природним газом і його сумішами з іншими відновниками починається в межах $1323 \div 1373$ К, з підвищенням температури в твердофазному режимі швидкість процесу зростає. З появою рідкої фази швидкість відновлення сповільнюється;

– при наявності оксидозв'язуючих добавок в фосфатних шихтах у кількості, яка забезпечує зв'язування СаО в метасолі, швидкість процесу є сталою в часі. Природа фосфатних руд і оксидозв'язуючих добавок суттєво впливає на швидкість фосфороутворення і рівень відновлення фосфору. Наявність домішок SiO_2 , Al_2O_3 , алюмосилікатів та інших термічно стійких оксидів кислотного або амфотерного характеру збільшує рівень відновлення фосфору у відсутності добавок. Руди, що містять вказані домішки в кількостях, які забезпечують утворення метасолей лужних і лужноземельних металів, а також алюмофосфати, висококремністі руди, магній фосфат та інші, можуть використовуватись для газовідновної переробки без будь-якої підшихтовки. Фосфатні руди з підвищеним вмістом сполук лужних та лужноземельних металів можуть використовуватись у виробництві фосфору лише з оксидозв'язуючими добавками, які зв'язують оксиди лужного характеру;

– ефективність дії твердих оксидозв'язуючих добавок визначається швидкістю утворення метасолей і каталітичною дією на термічний розклад вуглеводнів та синтез радикалів і вуглеводнів із кінцевих продуктів піролізу;

– наявність у фосфатній сировині та у оксидозв'язуючих добавках домішок низькоплавких компонентів обмежує верхній температурний інтервал режиму фосфороутворення за рахунок спікання, оплавлення та плавлення твердофазних продуктів, що зменшує швидкість відновлення за рахунок збільшення опору дифузійним процесам. Термічна стійкість таких систем може бути підвищена шляхом збільшення модуля кислотності фосфатних шихт;

– швидкість відновлення трикальційфосфату і фосфатних шихт із збільшенням витрат природного газу ($\sim 1 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-2}$ м³/хв) зростає. При подальшому збільшенні лінійної швидкості подачі природного газу відбувається сповільнення процесу за рахунок утворення на твердій поверхні

щільної піровуглецевої плівки. Механічне руйнування піровуглецевої плівки, або розбавлення природного газу продуктами процесу до чи після конденсації із них фосфору, веде до усунення гальмування процесу;

– відновлення трикальційфосфату і фосфатних руд відноситься до типових топохімічних дифузійних процесів. Лімітуючим фактором фосфороутворення є швидкість зв'язування кальцій оксиду реакційних центрів від фосфорного ангідриду і відновленого фосфору ;

– першою стадією відновлення трикальційфосфату є утворення трикальційфосфіту. В другій стадії фосфороутворення відбувається за рахунок паралельного протікання процесів відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_3)_2$ і його диспропорціювання. Ймовірність відновлення фосфору за рахунок диспропорціювання трикальційфосфату на 2 – 3 порядки вище.

Результати даного розділу опубліковані у працях [97, 98].

РОЗДІЛ 2

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПЕРЕРОБКИ ФОСФАТНОЇ СИРОВИНИ

Проведений у попередньому розділі аналіз літературних джерел свідчить, що для вилучення фосфору при відновленні фосфатів природним газом до складу шихти необхідно вводити оксидозв'язуючі добавки. Кількість таких добавок залежить від складу фосфатної сировини і повинна забезпечувати зв'язування оксидів лужних та лужноземельних металів в метасолі. В якості оксидозв'язуючих добавок використовують силіцій(IV) оксид, глинозем, алюмосилікати. Збільшення вмісту оксидозв'язуючих добавок до модуля кислотності більше 3 веде до суттєвого збільшення об'єму шихти та до збільшення енерговитрат на нагрів добавок. Крім цього, введення оксидозв'язуючих добавок до складу шихти зменшує продуктивність реактора. В зв'язку з цим пошук нових, більш ефективних оксидозв'язуючих добавок є актуальним. В літературних джерелах наведені дослідження [71] по заміні твердих оксидозв'язуючих добавок леткими сполуками сірки – S_2 , H_2S , SO_2 . Така заміна дає можливість знизити температурний режим до 850 – 900 К. Більш ефективно процес може відбуватись в присутності хлориду водню. По відновленню $Ca_3(PO_4)_2$ природним газом в присутності HCl в літературних джерелах знайдено лише одне посилання [96]. Введення хлору в реакційну газову суміш може сприяти утворенню ланцюгового процесу через стадії вуглеводневих радикалів, при цьому відновлення трикальційфосфату повинно значно інтенсифікуватись. Враховуючи вищезазначене, нами проведено дослідження по відновленню $Ca_3(PO_4)_2$ природним газом в присутності хлору та хлоралканами. Нижче наведені результати таких досліджень.

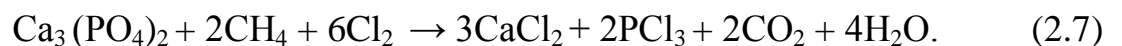
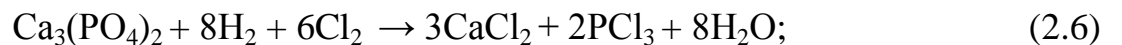
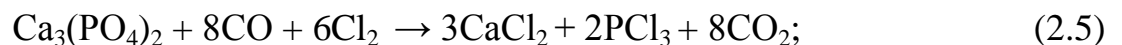
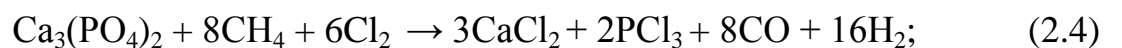
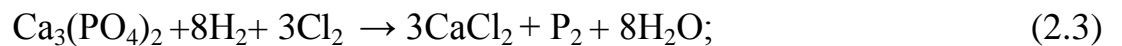
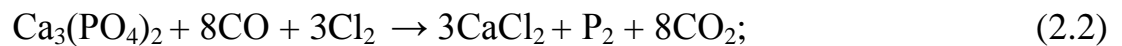
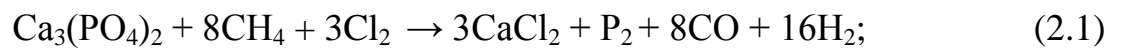
2.1. Термодинамічні дослідження системи $Ca_3(PO_4)_2 - Cl_2$ – газоподібні відновники

З газових відновників найбільш перспективним є використання в технології відгонки фосфору з фосфатної сировини природного газу, карбон(II)

оксиду та водню. Карбон(II) оксид та водень можуть бути продуктами парової та киснево-парової конверсії вуглеводневої сировини та вугілля. З введенням хлору та його летких сполук в газову фазу фосфор у відновному процесі може відганятись у вигляді елементного і може зв'язуватись з хлором, утворюючи хлориди фосфору. Одержання останніх може спростити технологію одержання хлорпохідних сполук фосфору.

В твердій фазі передбачалось зв'язування кальцій оксиду в кальцій хлорид, температура плавлення якого складає 1045 К [99], що значно нижче температури плавлення трикальційфосфату та силікатів кальцію [100]. Це повинно позитивно впливати на зниження температурного режиму відновлення фосфору із фосфатних систем.

Розрахунки здійснювались для наступних реакцій:



Для наведених рівнянь знаходили значення ентропії, ентальпії, енергії Гіббса та константи рівноваги. Методика розрахунків та вихідні термодинамічні дані були взяті з літературних джерел [101, 102], також для

розрахунків використовували програмний пакет HSC Chemistry 6.0 [103]. Ентропію, ентальпію, енергію Гіббса, та константи рівноваги знаходили за рівняннями:

$$\Delta S^{\circ}_T = \Sigma \Delta S^{\circ}_{298 \text{ к.пр.}} - \Sigma \Delta S^{\circ}_{298 \text{ в.пр}} + \Sigma (\Delta S^{\circ}_T - \Delta S^{\circ}_{298})_{\text{к.пр}} - \Sigma (\Delta S^{\circ}_T - \Delta S^{\circ}_{298})_{\text{в.пр}}, \quad (2.8)$$

$$\Delta H^{\circ}_T = \Sigma \Delta H^{\circ}_{298 \text{ к.пр.}} - \Sigma \Delta H^{\circ}_{298 \text{ в.пр}} + \Sigma (\Delta H^{\circ}_T - \Delta H^{\circ}_{298})_{\text{к.пр}} - \Sigma (\Delta H^{\circ}_T - \Delta H^{\circ}_{298})_{\text{в.пр}}, \quad (2.9)$$

$$\Delta G^{\circ}_T = \Sigma \Delta H^{\circ}_{298 \text{ к.пр.}} - \Sigma \Delta H^{\circ}_{298 \text{ в.пр}} + 298 (\Sigma \Delta H^{\circ}_{298 \text{ к.пр.}} - \Sigma \Delta H^{\circ}_{298 \text{ в.пр}}) + [\Sigma (\Delta H^{\circ}_T - \Delta H^{\circ}_{298})_{\text{к.пр}} - \Sigma (\Delta H^{\circ}_T - \Delta H^{\circ}_{298})_{\text{в.пр}}] - T [\Sigma (\Delta S^{\circ}_T - \Delta S^{\circ}_{298})_{\text{к.пр}} - \Sigma (\Delta S^{\circ}_T - \Delta S^{\circ}_{298})_{\text{в.пр}}], \quad (2.10)$$

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G^{\circ}_T}{2,3R \cdot T}, \quad (2.11)$$

де: $\Sigma \Delta S^{\circ}_{298 \text{ к.пр.}}$ і $\Sigma \Delta S^{\circ}_{298 \text{ в.пр}}$ - суми ентропій кінцевих і вихідних продуктів реакцій при 298K;

$\Sigma \Delta H^{\circ}_{298 \text{ к.пр.}}$ і $\Sigma \Delta H^{\circ}_{298 \text{ в.пр}}$ - суми ентальпій кінцевих і вихідних продуктів реакцій при 298K;

$\Sigma (\Delta H^{\circ}_T - \Delta H^{\circ}_{298})_{\text{к.пр}}$ і $\Sigma (\Delta H^{\circ}_T - \Delta H^{\circ}_{298})_{\text{в.пр}}$ - суми приростів ентальпій кінцевих і вихідних продуктів при температурі T;

$\Sigma (\Delta S^{\circ}_T - \Delta S^{\circ}_{298})_{\text{к.пр}}$ і $\Sigma (\Delta S^{\circ}_T - \Delta S^{\circ}_{298})_{\text{в.пр}}$ - суми приростів ентропій кінцевих і вихідних продуктів при температурі T;

$\lg K_p$ - логарифм константи рівноваги.

Використання наведених рівнянь розрахунку ентропії, ентальпії, енергії Гіббса та констант рівноваги дає достовірні результати, оскільки в цій методиці враховується зміна теплоємкостей реагуючих речовин із зміною температурного режиму проведення процесів.

2.1.1. Розрахунок значень енергії Гіббса. Залежність зміни енергії Гіббса від температури наведена на рис. 2.1, з якого видно, що в

досліджуваному інтервалі температур $400 \div 1000$ К можливими реакціями є реакції відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ карбон(II) оксидом, воднем та метаном. Найменш ймовірною є реакція (2.1) відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ метаном з утворенням елементного фосфору. Ця реакція стає можливою лише при температурі вище

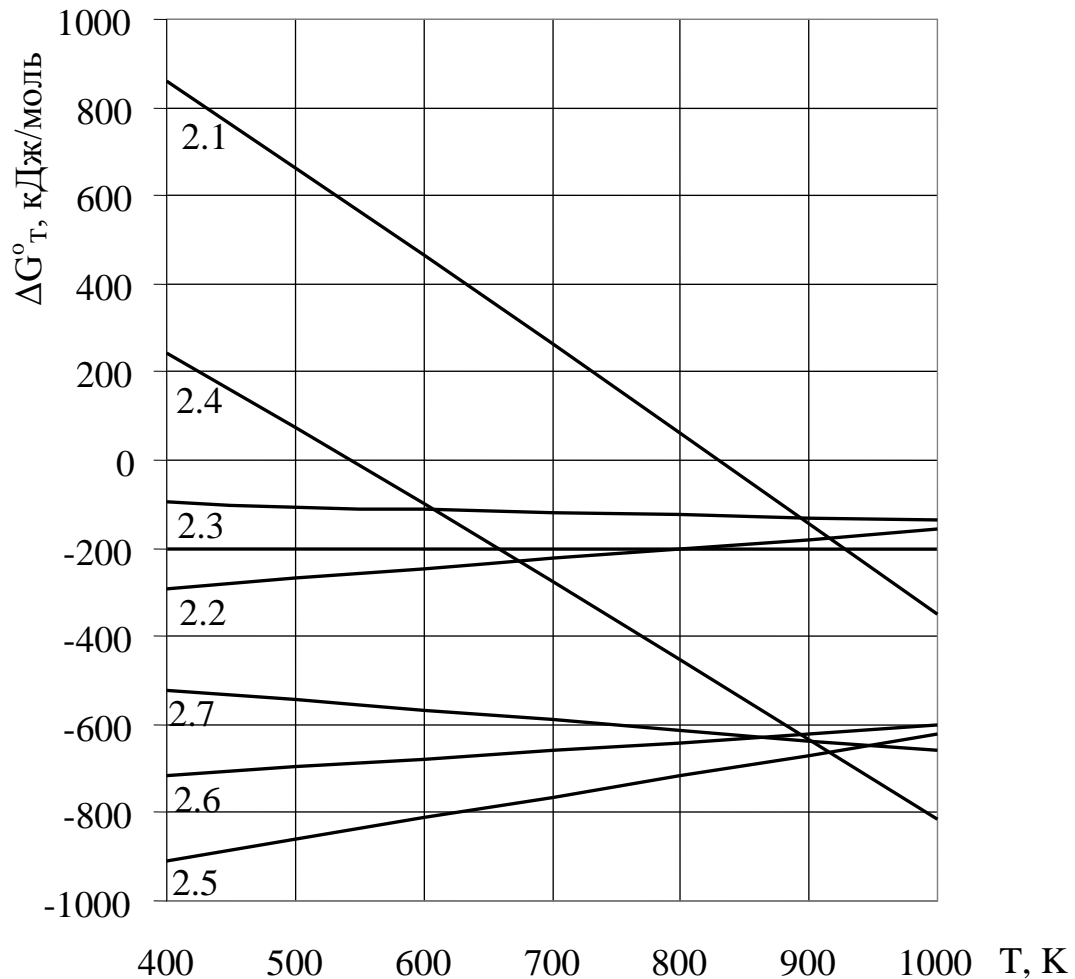


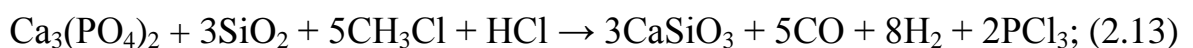
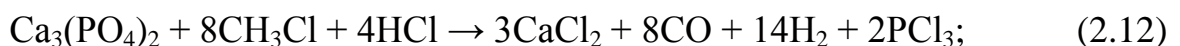
Рис. 2.1. Вплив температури на зміну енергії Гіббса реакцій (2.1 –2.7) відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ газоподібними відновниками в присутності хлору (номера кривих відповідають номерам реакцій).

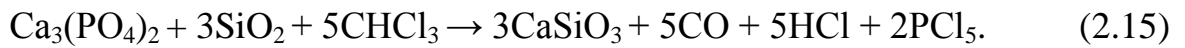
900 К. При зв'язуванні фосфору в трихлорид і окисленні метану до карбон(IV) оксиду і води вже при 400 К енергія Гіббса складає -126,571, при 800 К - 148,406 кДж/моль. З розглянутих реакцій найбільш ймовірною є реакція (2.5) відновлення трикальційфосфату карбон(II) оксидом. Вже при 400 К енергія Гіббса цієї реакції складає -909,389 кДж/моль. З підвищенням температури

ймовірність протікання реакції зменшується, однак при 1800 К реакція (2.5) є можливою. Менш активні відновні властивості спостерігаються у водню, хоча і ця реакція - реакція (2.6) є можливою в усьому розглянутому інтервалі температур. Ще менша активність в інтервалі 400 ÷ 1000 К спостерігається в метану при окисненні його до CO₂ і H₂O, тобто підтверджується закономірність зміни активності відновників залежно від зміни температури [33].

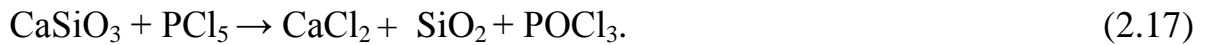
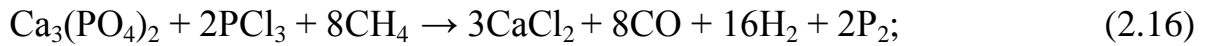
Введення хлору в суміш газових відновників зводиться не тільки до зв'язування кальцій оксиду в хлорид. Хлор може вступати у взаємодію з відновниками, визиваючи при цьому ланцюгові реакції. Враховуючи останнє, ми провели дослідження відновлення трикальційфосфату хлорпохідними метану.

2.1.2. Відновлення Ca₃(PO₄)₂ хлоралканами. Природний газ метан при взаємодії з хлором, як і з киснем (повітрям) може утворювати гримучі суміші. Окислення метану хлором відбувається по ланцюговому механізму з одержанням радикалів [104]. Обривом ланцюгів реакції є утворення хлорпохідних метану, останнім є CCl₄. Враховуючи зазначене, провели дослідження відновлення трикальційфосфату хлорпохідними сполуками метану. При цьому враховувалось зв'язування звільненого кальцій оксиду в хлорид і силікат кальцію. Відновлений фосфор зв'язували хлором в хлориди фосфору PCl₃ та PCl₅ [105]. Для зв'язування кальцій оксиду в систему вводився силіцій(IV) оксид в кількості, необхідній для одержання кальцій метасилікату. Розрахунки здійснювали для наступних реакцій:





Наявність хлоридів фосфору в системі може сприяти зв'язуванню кальцій оксиду. При цьому будуть утворюватись елементний фосфор і кальцій хлорид, згідно рівнянь реакції:



Залежність енергії Гіббса від температури реакції (2.12 – 2.17) наведена на рис. 2.2.

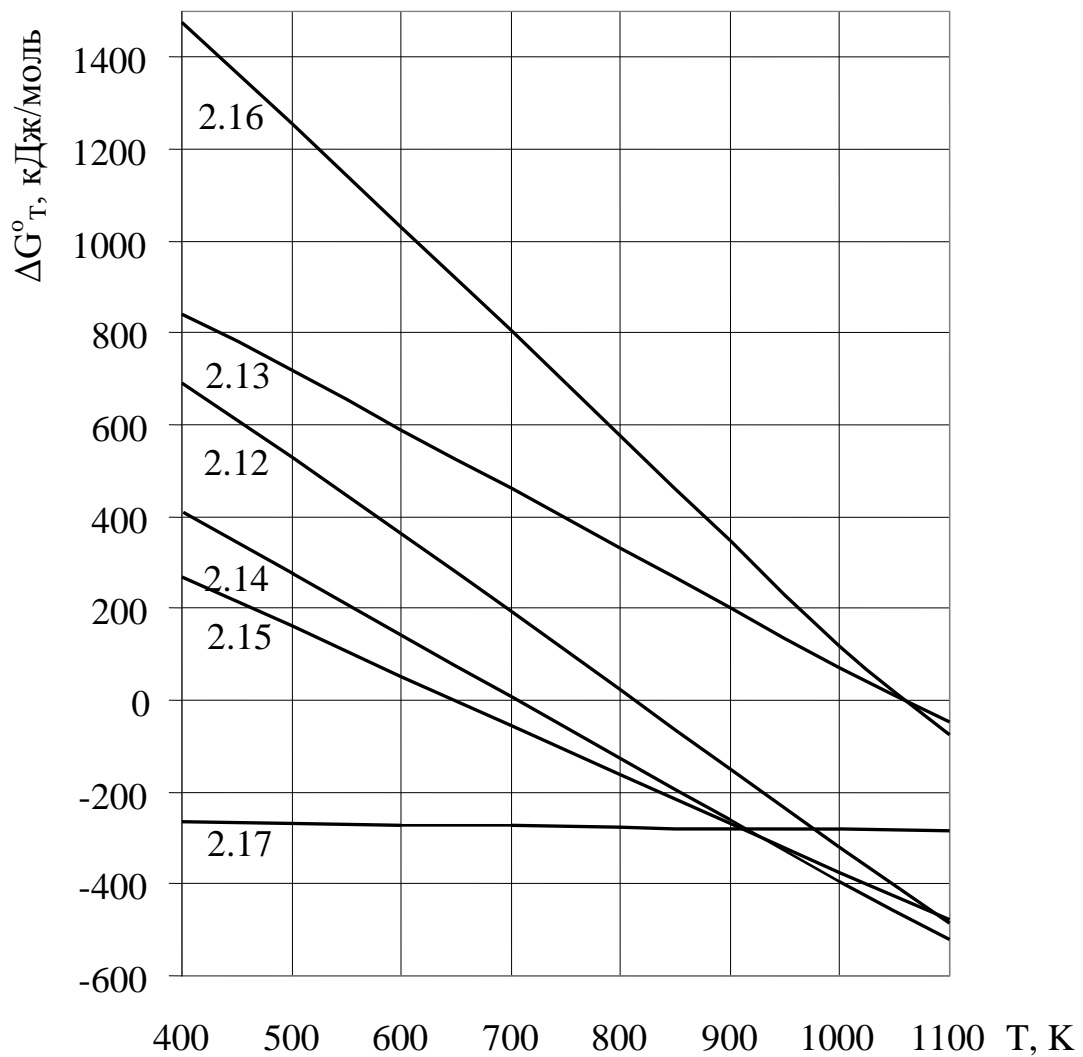


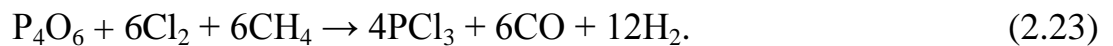
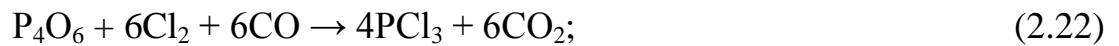
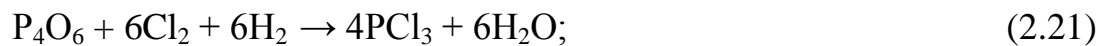
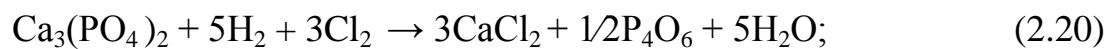
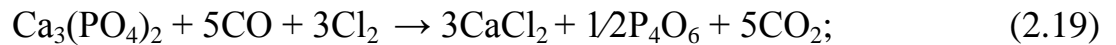
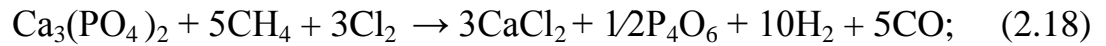
Рис. 2.2. Вплив температури на зміну енергії Гіббса реакцій (2.12 – 2.17) відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ хлоралканами.

Аналізуючи одержані результати, можна зробити висновок, що відновна активність хлорпохідних метану залежить від ступеня заміщення водню хлором. Найбільш ймовірною реакцією з розглянутих є відновлення трикальційфосфату хлористим метилом у присутності хлороводню [106]. Ця реакція є можливою при 800 К. За відсутності хлороводню і при умові зв'язування кальцій оксиду в силікат ймовірність відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ зменшується і реакція 2.13 стає можливою лише при температурі 1100 К. В процесі відновлення трикальційфосфату вуглеводневою сировиною в присутності хлору можливе утворення як елементного фосфору (згідно рівнянь 2.1 – 2.3), так і сполук фосфору з хлором. При цьому ступінь окислення фосфору хлором може суттєво впливати і на температурний режим відновного процесу, на що вказує висока ймовірність реакції (2.15), де фосфор з'єднується у пентахлорид. Хлориди фосфору, які можуть утворюватись при взаємодії фосфору з хлором, у процесі відновлення фосфатів можуть виступати в ролі оксидозв'язуючих компонентів. Реакція (2.16) є практично рівноцінною реакції (2.13) і є можливою в межах температури 1100 К.

Що стосується фосфор(V) хлориду, то його хлоруюча здатність ще вища. Фосфор(V) хлорид здатний розкисляти навіть кальцій силікат з утворенням силіцій(IV) оксиду, фосфор(III) хлориду і кальцій хлориду. Реакція (2.17) є можливою в розглянутому інтервалі температур, що вказує на малу ймовірність утворення фосфор(V) хлориду в системі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{SiO}_2$. Окрім того, для одержання фосфор(V) хлориду доцільно вводити в систему надлишок хлоруючих агентів.

2.1.3. Дослідження стадійності процесу відновлення. Згідно літературних джерел [91] першою стадією відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ є утворення трикальційфосфіту $\text{Ca}_3(\text{PO}_3)_2$. В другій стадії одержання фосфору відбувається відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_3)_2$ в присутності оксидозв'язуючих добавок і диспропорціювання трикальційфосфіту. Відновлення трикальційфосфіту вуглеводнями в присутності хлору та хлорпохідних повинно відбуватись через

ряд стадій [107]. Температурний режим процесу буде визначатись найбільш повільною стадією. Ми вивчали стадійність відновлення трикальційфосфату метаном, воднем та карбон(II) оксидом з урахуванням утворення ангідриду в першій стадії та елементарного фосфору в другій:



Залежність енергії Гіббса від температури розглянутих реакцій наведена на рис. 2.3. Як показали результати досліджень, утворення P_4O_6 при використанні всіх досліджуваних відновників повинно відбуватись на першій термодинамічно затрудненій стадії.

Відновлення P_4O_6 карбон(II) оксидом, воднем та метаном (реакції 2.21, 2.22, 2.23) є можливим в усьому розглянутому інтервалі температур. Значення енергії Гіббса в інтервалі 400 – 1000 К є негативними, утворення P_4O_6 розглянутими відновниками є більш затрудненим процесом. Тому, відновлення трикальційфосфату до P_4O_6 воднем і карбон(II) оксидом є можливим. Утворення P_4O_6 при відновленні трикальційфосфату в присутності хлору метаном є також можливим (реакція 2.18) тільки при температурі вище 700 К.

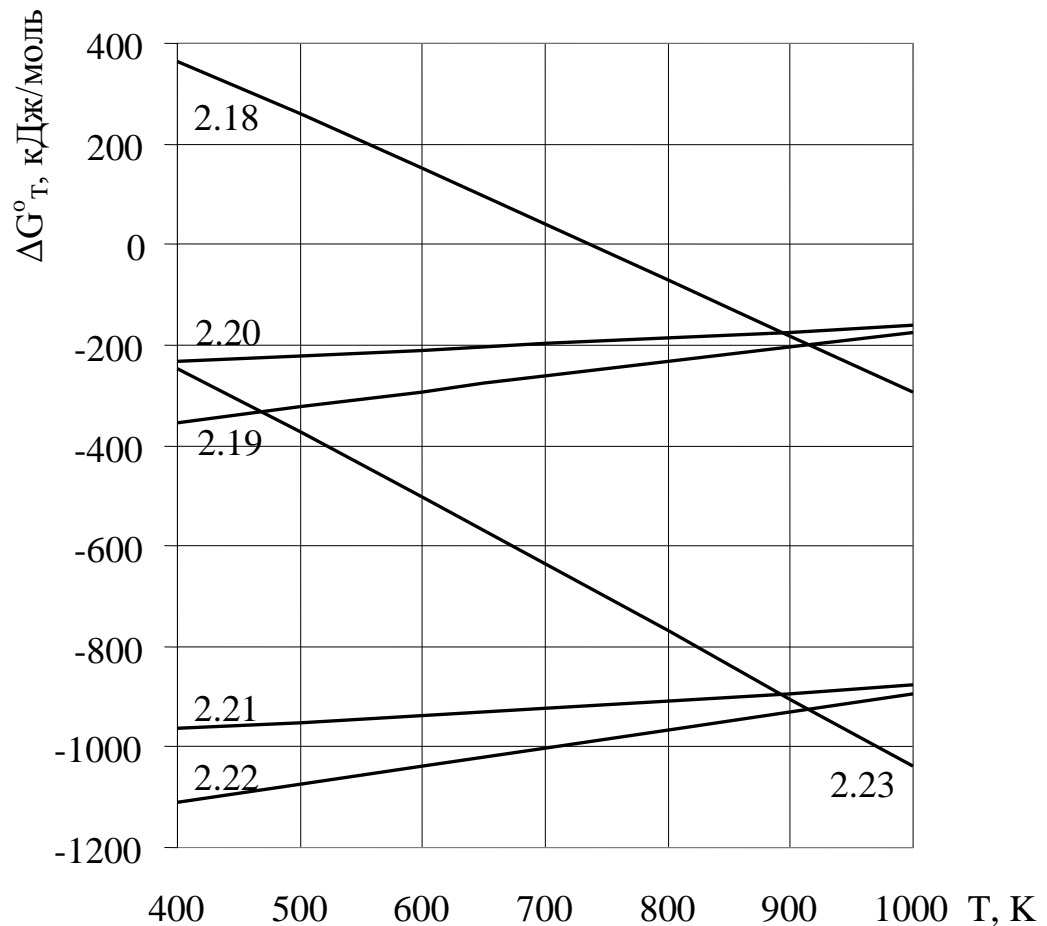


Рис. 2.3. Вплив температури на зміну енергії Гіббса реакцій (2.18 – 2.23) стадійного відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в присутності хлору

Одержані дані також свідчать на те, що при порівняно низьких температурах – до $850 \div 900\text{K}$ найбільш активним відновником є карбон(II) оксид. Вищі температури, в інтервалі $900 \div 1000\text{K}$, викликають зміни активності відновників, а при температурі вище 1000K активність зростає в ряду $\text{CO} - \text{H}_2 - \text{CH}_4$ і найбільш активним стає метан.

2.1.4. Дослідження рівноважних концентрацій. Найбільш доцільним відновником сольових систем є природний газ, на приготування якого не потрібно додаткового обладнання, а транспортування цього відновника до споживача є дешевим та надійним. Враховуючи це, ми провели дослідження рівноважних систем відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ метаном в присутності хлору з одержанням фосфору та його трихлориду.

Для реакцій (2.1) і (2.4) нами виведені рівняння констант рівноваги, які мають вигляд:

$$Kp_{2.1} = \frac{(0,125x)^{0,155} \cdot 2x^2 \cdot x}{(0,7373-x) \cdot (0,2627-0,375x)^{0,375}} \cdot \left(\frac{1}{1+0,75x}\right)^{0,75}, \quad (2.24)$$

$$Kp_{2.4} = \frac{(0,25y)^{0,55} \cdot y \cdot 2y^2}{(0,5714-y) \cdot (0,4286-0,75y)^{0,75}} \cdot \left(\frac{1}{1+1,5y}\right)^{1,5}, \quad (2.25)$$

де x – ступінь використання метану при відновленні фосфату до елементного фосфору, y – ступінь використання метану при відновленні $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ до трихлориду фосфору.

Використовуючи значення енергій Гіббса реакцій (2.1), (2.4), за умови участі в процесах одного моль CH_4 , нами розраховані значення констант рівноваги цих процесів при різних температурах. Результати розрахунків наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

**Залежність констант рівноваги від температури відновлення
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ метаном в присутності хлору**

Т,К	Реакція 2.1		Реакція 2.4	
	lg Kp	Kp	lg Kp	Kp
400	-112,10	$7,93 \cdot 10^{-113}$	-31,44	$3,58 \cdot 10^{-32}$
600	-40,41	$3,84 \cdot 10^{-41}$	8,86	$7,31 \cdot 10^8$
800	-1,32	0,05261	30,08	$1,20 \cdot 10^{30}$
1000	18,95	$9,04 \cdot 10^{18}$	43,27	$1,88 \cdot 10^{43}$

Розраховані значення $\lg K_p$ і K_p показують, що реакція (2.1) розпочинається при температурі близько 800 К. Вище цієї температури константа рівноваги набуває позитивного значення. Реакція (2.4), що передбачає відновлення трикальційфосфату до фосфор(III) хлориду, є більш можливою. Позитивні значення $\lg K_p$ досягаються вже за 600 К. Використовуючи одержані значення

$\lg K_p$ (табл. 2.1), нами розраховані рівноважні концентрації газових продуктів та можлива ступінь перетворення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Як показали результати досліджень (рис. 2.4, 2.5), початок фосфороутворення при відновленні $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ метаном в присутності хлору знаходиться в інтервалі температур $700 \div 800$ К. При 800 К концентрація

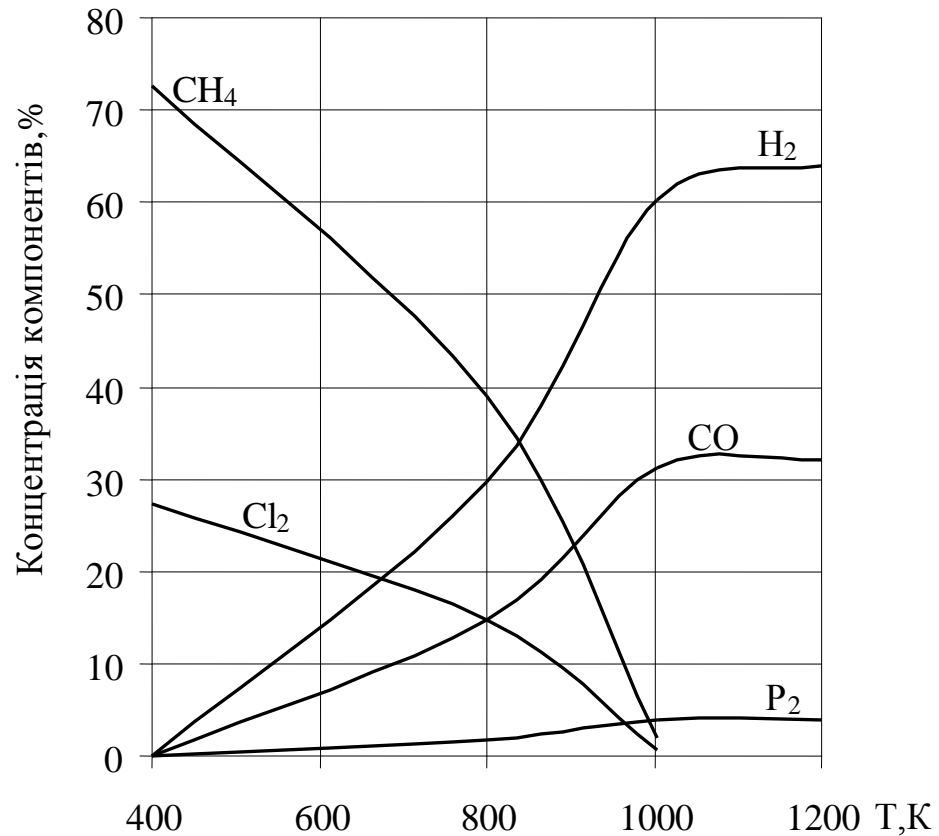


Рис. 2.4. Вплив температури на зміну рівноважних концентрацій відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ метаном по сумарній схемі реакції (2.1)

фосфору в рівноважній газовій суміші складає 1,8%. В цьому ж температурному режимі можливе і виділення карбон(II) оксиду та водню. При 800К концентрація CO і H_2 в газових продуктах складає 14,8% і 29,6% відповідно. Підвищення температури призводить до збільшення концентрацій і при 1000 К парціальні тиски фосфору, CO і H_2 складають відповідно 3,9, 31,2 і 62,4%. В протилежність цим компонентам, вміст хлору та метану в рівноважній газовій суміші зменшується і при 1000 К складає 0,6%, і 1,9% відповідно.

Підвищення вмісту хлору в суміші з метаном веде до прискорення окислення метану фосфатом і до одночасного утворення хлоридів фосфору.

При проведенні процесу по сумарній схемі рівняння (2.4) при 600 К в рівноважній газовій суміші можливо утворення PCl_3 з парціальним тиском 7,2%. При цьому вміст CO і H_2 в суміші може скласти відповідно 28,9 і 57,8%.

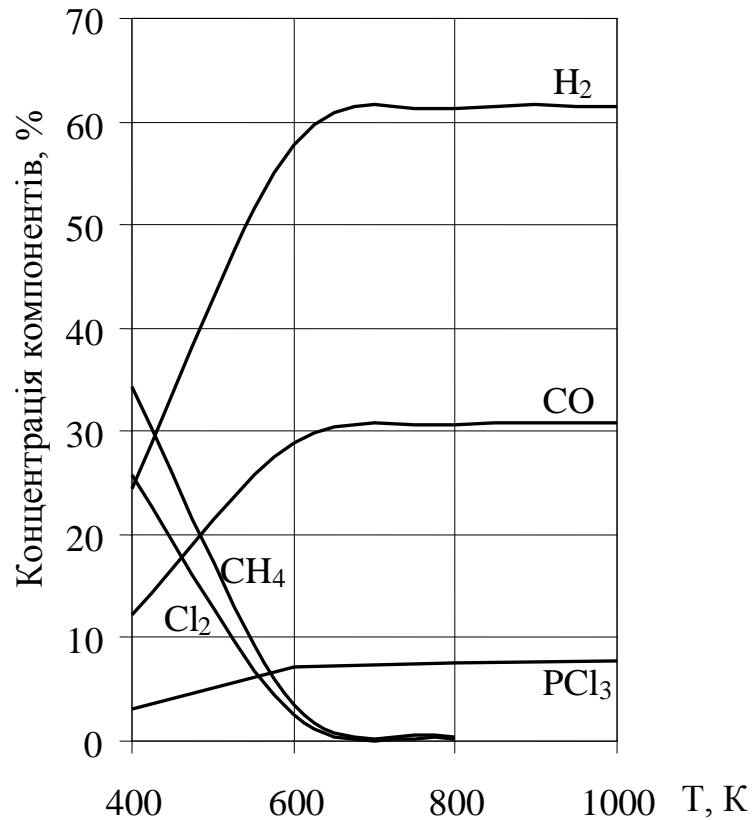


Рис. 2.5. Вплив температури на зміну рівноважних концентрацій продуктів відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ для реакції (2.4).

Парціальний тиск CH_4 і Cl_2 за рахунок їх участі в окисно-відновному процесі зменшується і складає відповідно 3,5 і 2,6%. Підвищення температури до 800 К веде до суттєвого прискорення процесу. Ступінь перетворення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ при 800 К може скласти 99,8 %. Рівноважна газова суміш повинна вміщувати переважно CO , H_2 і PCl_3 . При 800 К в рівноважній газовій суміші можливий вміст : H_2 – 62,4%, CO – 31,2%, PCl_3 – 3,9%, CH_4 – 1,9%, Cl_2 – 0,6%.

Аналізуючи одержані результати можна зробити висновок, що за рахунок добавок хлору до природного газу можна знизити температурний інтервал

відновного процесу до $800 \div 1000$ К. Зміною температурного режиму та кількістю добавок хлору процес можна спрямувати на одержання елементного фосфору та його хлоридів [108, 109].

2.1.5. Дослідження тепловмісту процесів. Тепловий ефект хімічних перетворень є важливим фактором для реалізації того чи іншого хімічного процесу. Проведено дослідження залежності зміни ентальпій розглянутих реакцій від температурного режиму їх протікання. В таблиці 2.2 наведено результати таких досліджень.

Таблиця 2.2

Зміна ентальпії відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ газовими відновниками в присутності хлору

№ реакції	Значення ΔH°_T (кДж/моль) при T, К							
	300	400	500	600	700	800	900	1000
2.1	1591,72	1623,21	1650,82	1674,58	1694,83	1712,01	1726,67	1739,27
2.2	-385,109	-384,479	-380,820	-375,009	-367,484	-358,522	-348,244	-336,612
2.3	-56,057	-59,548	-61,897	-63,273	-63,666	-62,991	-61,072	-57,732
2.4	868,733	901,338	930,261	955,427	977,122	995,771	1011,906	1025,982
2.5	-1108,09	-1106,35	-1101,38	-1094,16	-1085,19	-1074,76	-1063,00	-1049,90
2.6	-779,04	-781,42	-782,45	-782,43	-781,37	-779,23	-775,83	-771,02
2.7	-449,36	-441,96	-434,01	-425,90	-417,70	-409,36	-400,69	-391,49
2.12	1296,12	1326,93	1353,37	1375,91	1395,19	1411,84	1426,57	1439,90
2.13	1318,84	1336,66	1352,72	1366,53	1378,00	1387,18	13,93,57	1402,37
2.14	925,45	938,01	948,63	957,00	963,28	967,81	970,34	975,37
2.15	695,93	703,10	708,60	712,26	714,12	714,30	712,32	713,39
2.16	2314,78	2345,08	2371,57	2393,73	2412,53	2428,24	2441,43	2452,56
2.17	-254,74	-254,87	-254,93	-254,88	-254,604	-253,973	-252,675	-252,336
2.18	755,20	773,302	791,404	806,294	818,007	826,729	832,779	836,453
2.19	-484,631	-481,502	-478,370	-474,698	-470,937	-467,351	-464,040	-460,974

Продовження таблиці 2.2

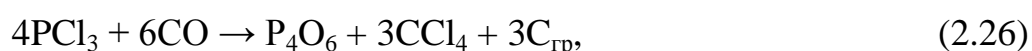
2.20	-277,799	-278,421	-279,043	-279,864	-281,050	-282,645	-284,557	-286,673
2.21	-1003,03	-1007,52	-1012,84	-1018,60	-1024,53	-1030,43	-1036,15	-1041,59
2.22	-1249,82	-1251,22	-1252,04	-1252,40	-1252,39	-1252,09	-1251,53	-1250,75
2.23	232,80	254,54	271,69	284,79	294,34	300,19	304,65	306,15

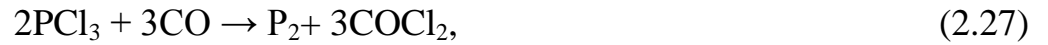
Як видно з одержаних даних, окислення карбон(II) оксиду і водню трикальційфосфатом в присутності хлору при відновленні фосфору до елементарного, P_4O_6 чи PCl_3 є екзотермічні процеси. Для окислення метану необхідне підведення теплоти. Із збільшенням температури ентальпія процесів зменшується, однак загальна закономірність зберігається. Одержані результати зміни ентальпії від температури підтверджують, що при низьких температурах енергетично більш вигідними відновниками є карбон(II) оксид та водень.

2.1.6. Вплив відновного середовища на стійкість хлоридів фосфору.

Аналіз останніх досліджень і публікацій показав, що хлориди фосфору в практиці одержують при взаємодії елементних хлору та фосфору [110]. Застосовуються хлориди фосфору для одержання фосфорорганічних сполук, інсектицидів, фунгіцидів та в інших галузях народного господарства. В процесах використання хлоридів фосфору та в технологічних процесах їх одержання можуть застосовуватись різні середовища, які в тій чи іншій мірі будуть взаємодіяти з хлоридами фосфору. Ми провели дослідження реакційної здатності хлоридів фосфору в окисних, нейтральних та відновних середовищах.

В якості відновних середовищ розглянута взаємодія хлоридів фосфору з метаном, карбон(II) оксидом та воднем. Проводились термодинамічні дослідження з використанням вихідних даних та методики В. А. Кіреєва [102] та програмного пакету HSC Chemistry 6.0 [103]. Розраховувались наступні реакції:





Результати залежності енергії Гіббса від температури реакцій (2.26 – 2.30) наведені на рисунку 2.6, з якого видно, що існування фосфор(V) хлориду у

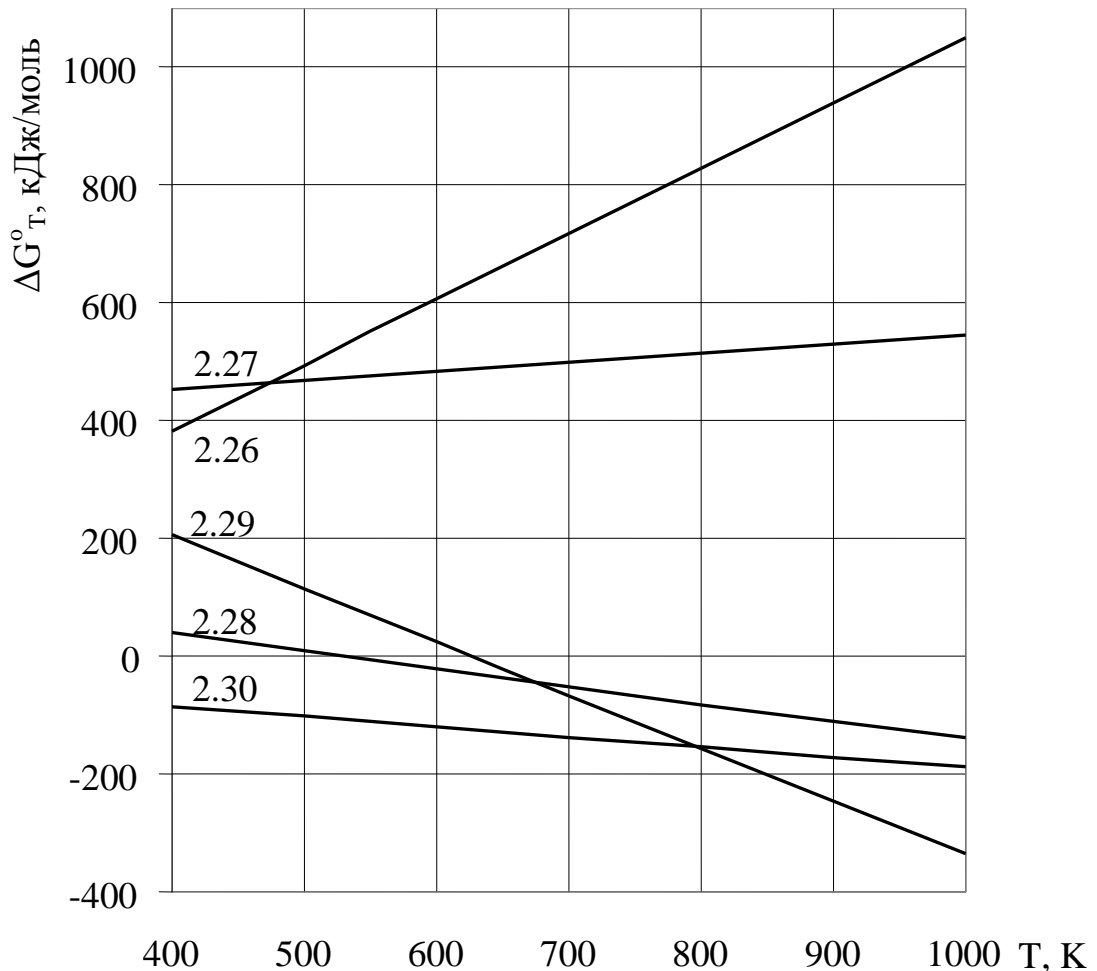


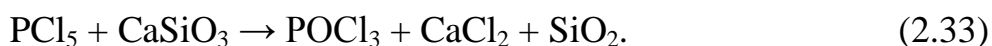
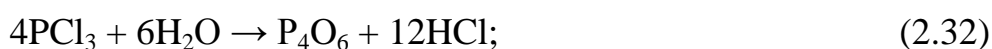
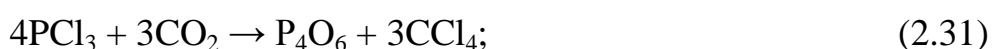
Рис. 2.6. Вплив температури на зміну значень енергії Гіббса реакції (2.26 – 2.30) конверсії хлоридів фосфору у відновному середовищі.

відновному середовищі малоімовірно. Фосфор(V) хлорид є добрим хлоруючим засобом. Наявність його в суміші з метаном може призвести до ланцюгових реакцій з утворенням різних вуглеводневих радикалів, однак при температурах нижче 400 К можливе існування метану з PCl_5 .

Фосфор(III) хлорид теж малостійкий. Існування PCl_3 з метаном є можливим до температури близько 650 К. Вище цієї температури фосфор(III) хлорид буде зумовлювати посилення сажовиділення, тобто реакцію конверсії CH_4 на елементний вуглець та хлорид водню.

Термодинамічно малоімовірною є взаємодія фосфор(III) хлориду з карбон(II) оксидом. В цьому процесі утворення фосгену, тетрахлорометану та сажі є термодинамічно забороненим, тобто PCl_3 з CO може існувати в усьому інтервалі температур. У середовищі водню вище 500 К фосфор із ступенем окислення (+3) може відновлюватись до елементного. Вище температури 500 К водень може зумовлювати конверсію хлоридів фосфору.

2.1.7. Вплив нейтрального і окисного середовища на стійкість хлоридів фосфору. Досліджували реакції конверсії PCl_3 парами води та карбон(IV) оксидом, а також взаємодію PCl_5 із кальційсилікатом:



Результати термодинамічних розрахунків можливих реакцій взаємодії хлоридів фосфору з “інертними” речовинами наведені на рисунку 2.7. Аналізуючи одержані результати (рис. 2.7) можна прийти до висновку, що для збереження PCl_3 у високотемпературному режимі необхідно створювати атмосферу вуглекислого газу. Реакція взаємодії PCl_3 з CO_2 (2.31) є неможливою

в розглянутому інтервалі температур. Збільшення значень енергії Гіббса з підвищенням температури вказує на можливість одночасного існування PCl_3 і CO_2 і при більш високих температурах. Однак наявність водяної пари в реакційній зоні буде гідролізувати PCl_3 до P_4O_6 і хлороводню. Ця реакція є можливою в усьому розглянутому інтервалі температур, а зменшення енергії Гіббса з підвищенням температури вказує на неможливість одночасного існування PCl_3 з H_2O і при більш високих температурах.

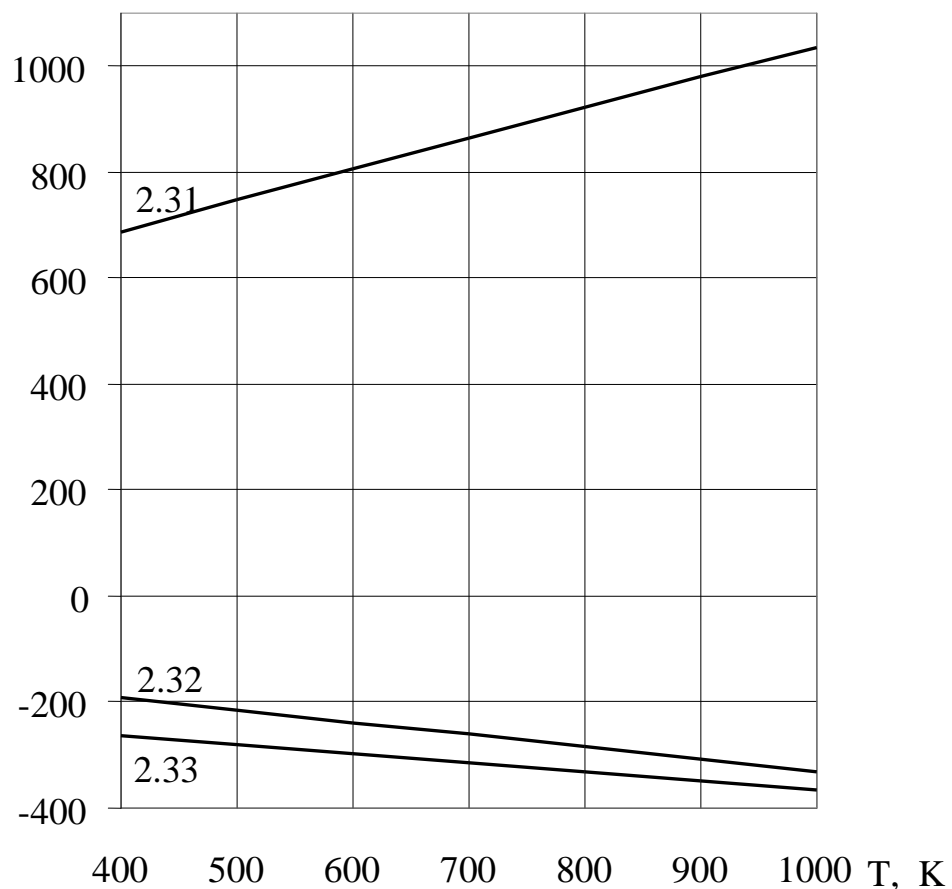


Рис. 2.7. Вплив температури на зміну енергії Гіббса реакцій (2.31–2.33) конверсії хлоридів фосфору в нейтральному середовищі.

Фосфор(V) хлорид не може існувати при наявності в реакційній зоні силікатних систем. В розглянутому інтервалі температур PCl_5 може взаємодіяти з кальцій силікатом з одержанням силіцій(IV) оксиду, CaCl_2 і POCl_3 . Це вказує на те, що при хлоруванні елементного фосфору чи при одержанні хлоридів

фосфору при одночасному відновленні фосфатів і хлоруванні наявність силікатів буде спричиняти направленість процесу до утворення POCl_3 .

Таким чином, підсумовуючи результати проведених досліджень можна констатувати, що для існування пента- та трихлориду фосфору в середовищі не повинно бути водяної пари, а вище 500 К не повинно бути в надлишку воденьвмісного відновного середовища. При наявності водню чи вуглеводнів процеси будуть зміщуватись в сторону конверсії PCl_3 до елементного фосфору та хлориду водню. Фосфор(V) хлорид є добрим хлоруючим засобом не тільки органічних, а й неорганічних сполук. Силікатні системи при цьому можуть конвертуватись з утворенням хлоридів металів і силіцій(IV) оксиду [111].

2.1.8. Дослідження рівноважних станів. Для оцінки можливого зміщення рівноваги існування PCl_3 з водневим середовищем та природним газом (метаном) нами для сумарних процесів проведено дослідження впливу температурного режиму та парціальних тисків реагентів на склад рівноважних продуктів системи [111]. З цією метою для реакцій (2.28) і (2.29) нами виведені наступні рівняння залежностей констант рівноваги від парціальних тисків компонентів реагуючих речовин:

$$Kp_{2.28} = \frac{(0,5x)^{0,5} \cdot (3x)^3}{(0,4-x) \cdot (0,6-1,5x)^{1,5}} \cdot \frac{1}{1+x}; \quad (2.34)$$

$$Kp_{2.29} = \frac{(0,5x)^{0,5} \cdot (3x)^3}{(0,5714-x) \cdot (0,4286-0,75x)^{0,75}} \cdot \left(\frac{1}{1+1,75y}\right)^{1,75}. \quad (2.35)$$

Залежність констант рівноваги реакцій (2.28) і (2.29) від температури з врахуванням участі в процесах конверсії одного моль PCl_3 проводились з використанням розрахованих вище значень енергії Гіббса. З наведених рівнянь (2.28), (2.29) видно, що змінюючи парціальні тиски H_2 , CH_4 та HCl можна зміщувати рівновагу реагуючих систем. Введенням в систему хлориду водню можна зміщувати рівновагу в бік PCl_3 . Однак такі зміщення можливі в

незначному інтервалі температур, оскільки залежність K_p від температури при зростанні на кожні 100 градусів зростає приблизно в 10 – 15 разів.

Розраховані рівноважні концентрації вихідних реагентів та утворених продуктів при конверсії PCl_3 воднем та метаном (згідно з виведеними рівняннями $K_{p2.28}$ і $K_{p2.29}$) наведені на рисунках 2.8 та 2.9.

Аналізуючи одержані дані (рис. 2.8) видно, що при температурах нижче 400 К PCl_3 може співіснувати з воднем. Однак, з підвищенням температури ймовірність взаємодії PCl_3 з воднем зростає. При 600 К рівноважна газова суміш містить 9,4% фосфору, 56,1% хлориду водню, 20,7 водню та 13,8 PCl_3 . З

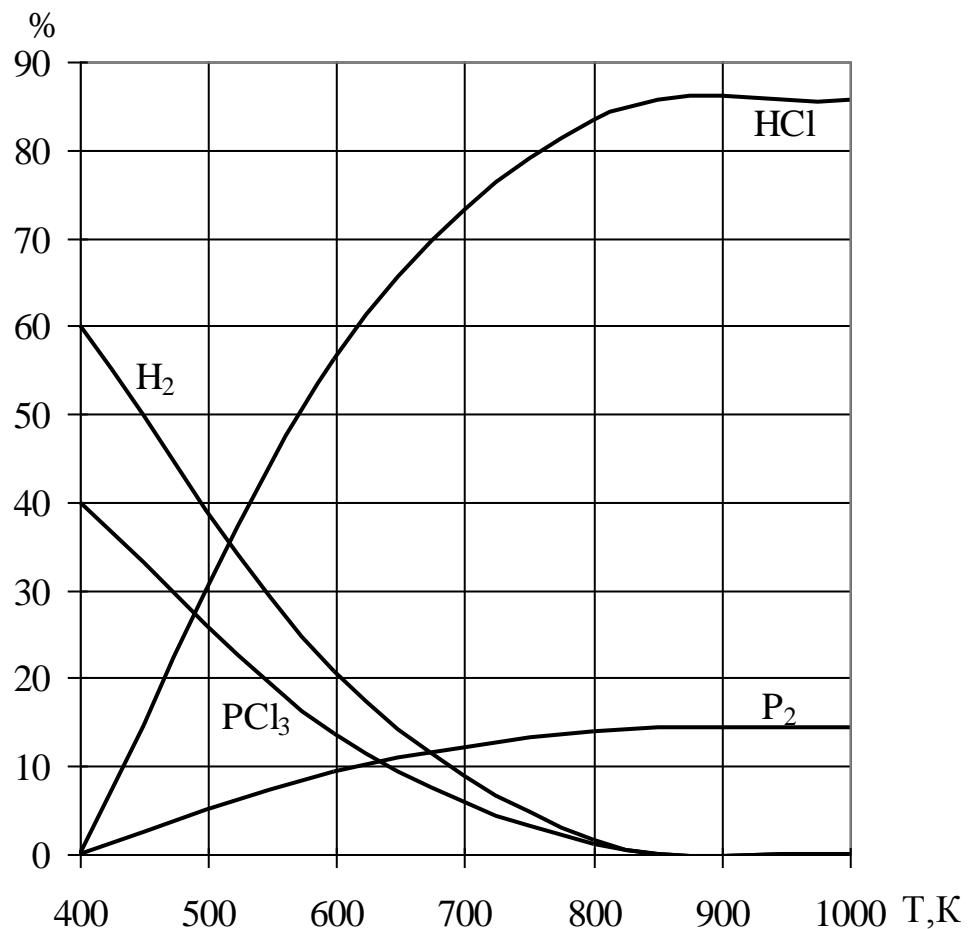


Рис. 2.8. Вплив температури на рівноважний склад продуктів конверсії PCl_3 у водневому середовищі.

підвищенням температури криві парціальних тисків PCl_3 та водню асиметрично наближаються до абсцис, а криві парціальних тисків хлориду водню та фосфору досягають своїх максимальних значень.

При практично повній конверсії PCl_3 яка може відбуватись при температурах вище 1000 К максимальна концентрація фосфору в рівноважній газовій суміші може досягати 14,3% і HCl 85,7%. Концентрація фосфору складатиме 0,39 г/л.

Конверсія PCl_3 природним газом (метаном) теж розпочинається близько 400 К. При цій температурі константа рівноваги становить $0,3536 \cdot 10^{-6}$. З підвищенням температури швидкість процесу повинна зростати. Зростає і вміст елементного фосфору і хлориду водню. В рівноважній газовій суміші повинен зменшуватись вміст PCl_3 та метану. При 600 К рівноважна газова суміш містить

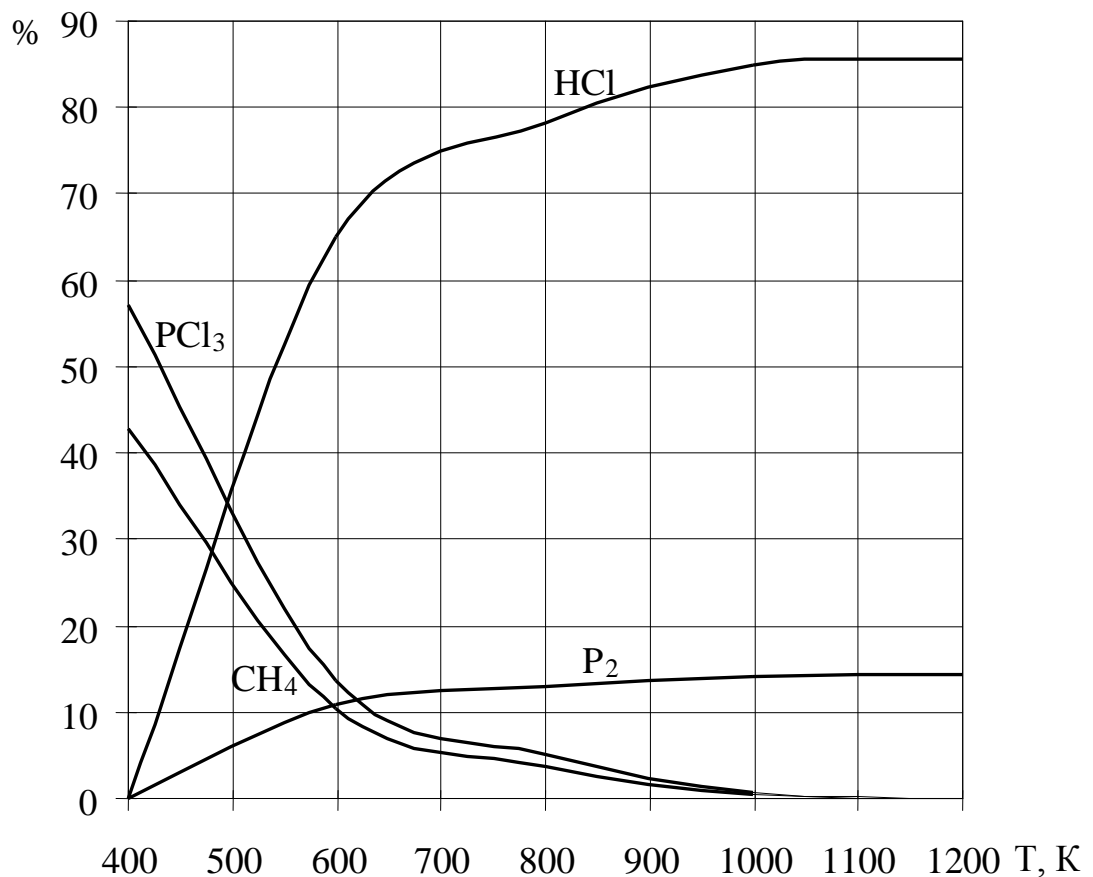


Рис. 2.9. Вплив температури на рівноважний стан продуктів конверсії PCl_3 у вуглеводневому середовищі.

10,9% фосфору, 65,1% хлориду водню, 13,7 PCl_3 і 10,3% CH_4 . Ступінь перетворення PCl_3 досягає 76,2%. З підвищенням температури зростає і ймовірність конверсії PCl_3 . При 1000 К рівноважна концентрація фосфору,

хлориду водню, PCl_3 і метану складає відповідно: 11,1; 84,9; 0,6 і 0,4%. Ступінь перетворення PCl_3 досягає 98,6%.

На основі одержаних результатів можна зробити наступні висновки. Природа газофазних та твердофазних продуктів суттєво впливає на існування хлоридів фосфору. Хлориди фосфору є стійкими в атмосфері оксидів карбону. При наявності водневого чи вуглеводневого середовища хлориди фосфору можуть співіснувати до 400 – 650 К. Вище 650 К хлориди фосфору будуть конвертуватись до елементного фосфору і хлориду водню. Фосфор(V) хлорид є нестійким при наявності силікатних систем і підвищених температурах. Силікатвмісні мінерали можуть піддаватись ретроградації з одержанням силіцій(IV) оксиду.

2.2. Одержання хлоридів фосфору введенням хлору в систему $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{C}$

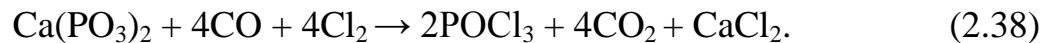
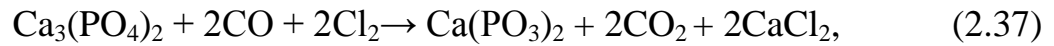
До числа хлоридів фосфору, що мають промислову цінність відносяться PCl_3 , PCl_5 та POCl_3 [110]. У промисловості хлориди фосфору одержують взаємодією елементного (білого) фосфору та хлору. При нестачі хлору хлорування фосфору відбувається з одержанням PCl_3 , а при надлишку хлору утворюється PCl_5 . Процес відбувається з великим екзотермічним ефектом. При синтезі фосфор(V) оксохлориду із елементів вважають, що частина фосфору окисляється до P_2O_5 . Надлишковий фосфор хлорується спочатку до PCl_3 , а далі до PCl_5 . Процес завершується взаємодією P_2O_5 і PCl_5 , згідно рівняння реакції:



Для забезпечення інтенсивного протікання процесу і створення умов оптимального тепловиділення синтез POCl_3 проводиться в рідкому фосфор(V) оксохлориді [110], а синтез PCl_3 – в рідкому PCl_3 [112].

Пряме хлорування природних фосфатів значно зменшує собівартість хлоридів фосфору. Кісткове вугілля (суміш кальцію фосфату і вугілля), карбон(II) оксид і хлор починають взаємодіяти при 180°C, а при 330-340°C реакція відбувається швидко і до кінця [110].

Процес відбувається через проміжні стадії утворення кальцій метафосфату:

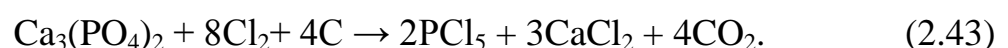
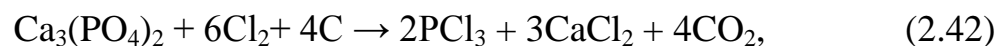
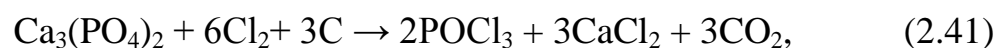


В роботі [113] вказані температурні умови не підтверджуються. При хлоруванні гранульованого апатиту або кісткового вугілля сумішами хлору і карбон(II) оксиду при 360 – 380°C вихід фосфор(V) оксохлориду становить тільки лише близько 5%. З достатньою швидкістю хлорування фосфату відбувається при 750 ÷ 900°C.

При хлоруванні кальцій фосфату можливе утворення PCl_3 , PCl_5 і POCl_3 . Хімізм процесу, що включає стадії утворення елементного фосфору описується наступними рівняннями реакцій:



Сумарно процеси утворення PCl_3 , PCl_5 і POCl_3 описуються рівняннями:



Хлорування кальцій ортофосфату супроводжується утворенням кальцій хлориду, який закриває пори вуглецю, обволікає частинки фосфату і затрудняє проникнення в них хлору, що є основною причиною різних поглядів окремих науковців на оптимальні умови хлорування трикальційфосфату.

В останні роки одержали розвиток способи хлорування $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в розплаві хлоридних солей. Механізм і кінетика хлорування фосфатів в розплаві хлоридів натрію, калію, кальцію описано в роботах [114]. Встановлено, що на першій стадії процесу утворюється кальцій хлорид і кальцій поліфосфат. Хлориди фосфору починають виділятися тільки після перетворення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в конденсовані форми. Швидкість процесу пропорційна поверхні відновника, залежить від швидкості розчинення фосфату в розплаві. Лімітує процес стадія взаємодії хлору, адсорбованого на поверхні вугілля, з фосфатом. У зв'язку з цим швидкість подачі хлору мало впливає на інтенсивність процесу. Запропоновано і досліджено [115] процес одержання хлоридів фосфору хлоруванням системи $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{C}$ в розплаві ферофосфору.

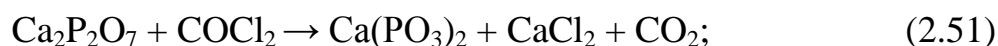
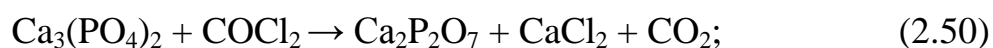
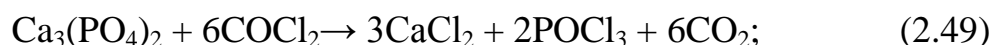
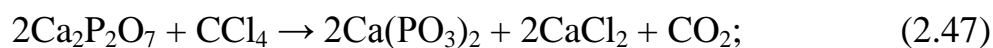
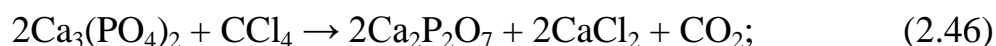
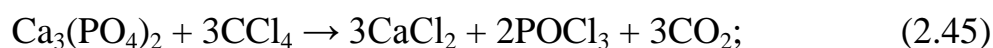
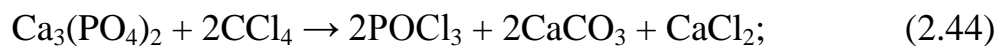
Аналізуючи результати досліджень по відгонці фосфору відновленням фосфатів коксом у присутності хлору можна зробити висновок, що цей процес може відбуватися при високих температурах і характеризуватись багатостадійністю. Фосфор із ступеня окислення (+5) необхідно перевести в ступінь окислення (0). Вуглець із ступеня окислення (0) потрібно перевести в ступінь окислення (+2). Потім фосфор необхідно окисляти хлором знову до ступеня окислення (+5). Отже, це багатостадійні перетворення.

Відновлення фосфату до елементного фосфору відбувається надзвичайно важко. Труднощі можуть виникати при переведенні процесу в рідку фазу. Тут окислювально-відновні процеси повинні відбуватись на поверхні поділу фаз і лімітувати перетворення буде величина площі реакційної поверхні. Враховуючи недоліки відгонки фосфору карбоном в присутності хлору, дійшли висновку, що розклад фосфатів повинен значно покращуватись при їх твердофазній взаємодії з хлорангідрідами (CCl_4 , SOCl_2 та іншими). При взаємодії хлорангідрідів з $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ процес можна звести до реакції обміну і

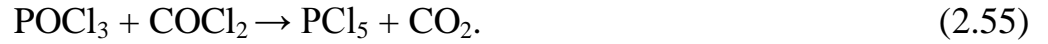
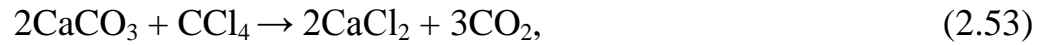
таким чином уникнути проведення проміжного, високоенергетичного процесу відновлення фосфору (+5) до ступеня окислення (0). Нижче наведено результати досліджень розкладу фосфатів хлорангідрідами.

2.3. Термодинамічні дослідження розкладу $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ хлорангідрідами карбону

Для розкладу $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ використовували CCl_4 та карбон(IV) оксохлорид - COCl_2 . Вивчали сумарні схеми процесів та стадійне перетворення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ наступних реакцій:



Крім стадійних схем розкислення трикальційфосфату нами розглянута можливість вторинних процесів – взаємодії CaCO_3 та POCl_3 з CCl_4 і COCl_2 .



Залежності значень енергії Гіббса та $\lg K_p$ від температури розглянутих реакцій наведені на рис. 2.10, 2.11 та в додатку А.

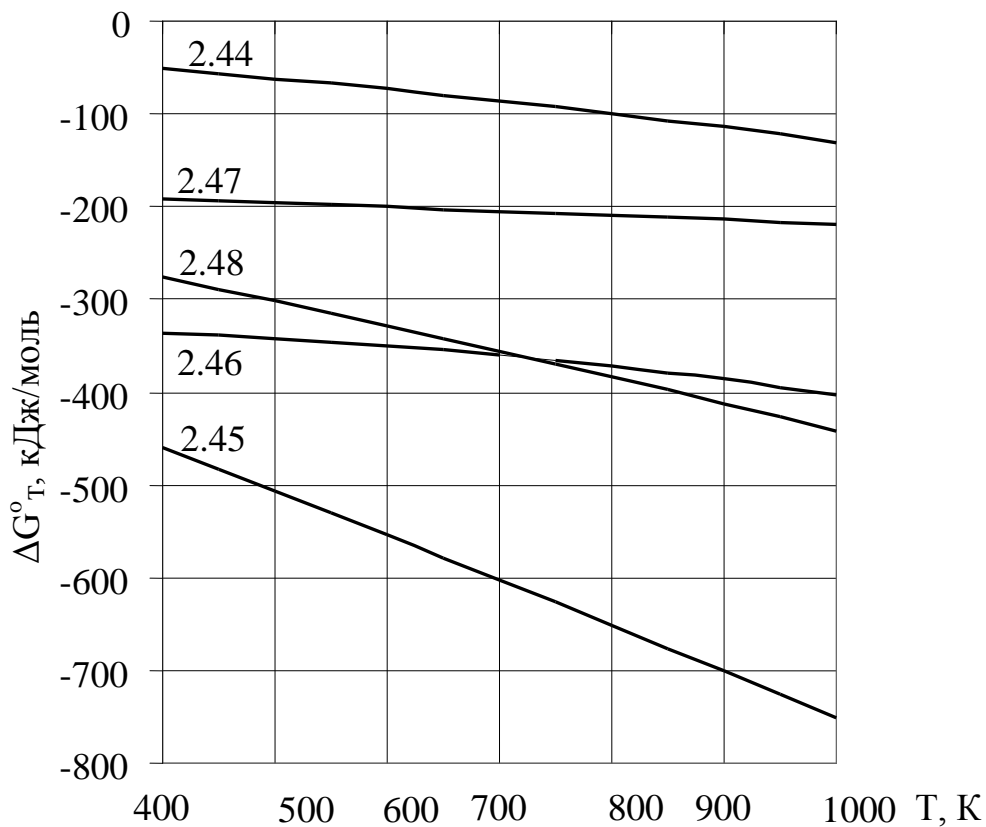


Рис. 2.10. Вплив температури на зміну енергії Гіббса реакцій (2.44 – 2.48) взаємодії $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ з CCl_4

Аналіз одержаних результатів свідчить, що всі розглянуті реакції розкислення трикальційфосфату тетрахлорометаном є термодинамічно можливими. Найбільш ймовірною реакцією є сумарна реакція (2.45), в якій передбачається розкислення кальцій карбонату. Як показали результати розрахунків, CaCO_3 в цій системі утворюватись не повинен. Взаємодія кальцій карбонату з CCl_4 може відбуватись досить ефективно. Вже при 400 К енергія

Гіббса реакції (2.53) складає -400 кДж/моль, а при 800 К становить -550 кДж/моль (рис. 2.11). Це свідчить про те, що при взаємодії трикальційфосфату з CCl_4 утворення CaCO_3 є малоймовірним. Кальцій карбонат буде конвертуватись хлорангідридом з утворенням кальцій хлориду та CO_2 .

Від'ємні значення енергії Гіббса реакцій 2.46 – 2.48 і їх майже рівнозначність вказують на те, що розкислення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ повинно відбуватись стадійно з одержанням пірофосфату, а потім $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$. Взаємодія $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ з CCl_4 повинна призвести до утворення в газовій фазі POCl_3 . В твердій фазі доцільно очікувати утворення кальцій хлориду. Як показали результати розрахунків реакцій 2.54 і 2.55 взаємодії POCl_3 з CCl_4 та карбон(IV) оксохлоридом, значення енергії Гіббса в розглянутому інтервалі температур є позитивними, що вказує на малу ймовірність утворення фосфор(V) хлориду.

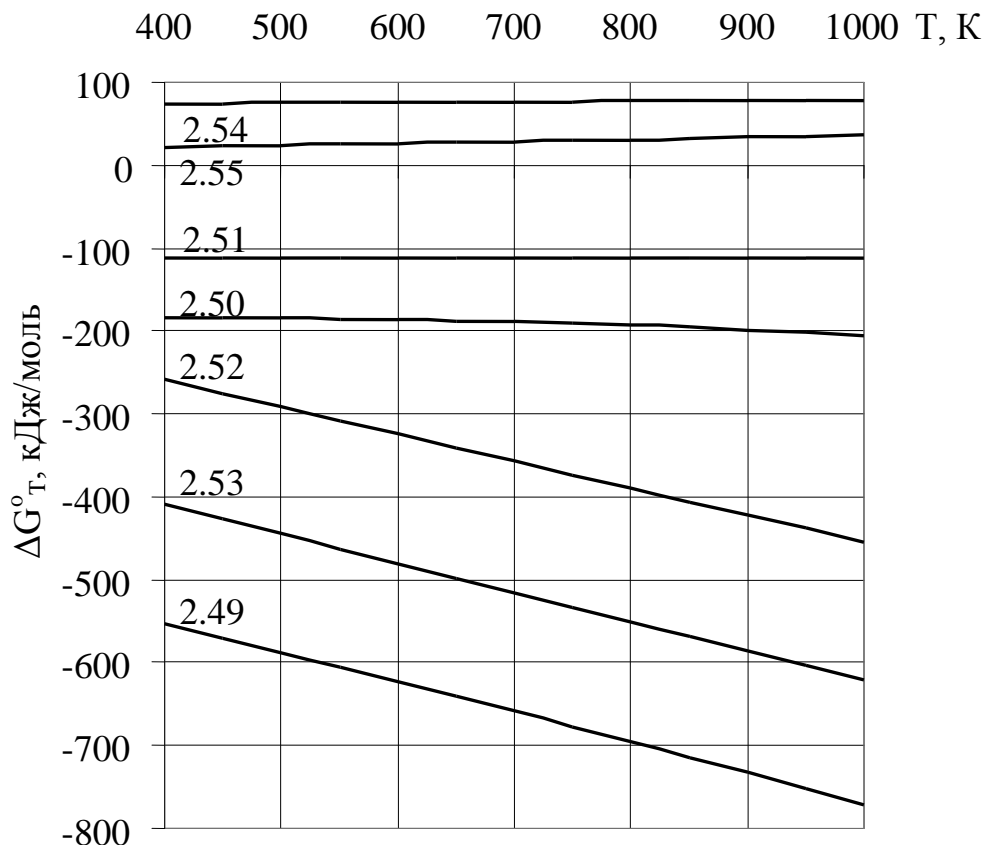


Рис. 2.11. Вплив температури на зміну енергії Гіббса реакцій (2.49 – 2.54) взаємодії $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ з COCl_2 .

З аналізу даних рисунка 2.11 видно, що закономірності відгонки фосфору з $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ тетрахлорометаном є ідентичними, як і взаємодія $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ з карбон(IV) оксохлоридом. При розкисленні $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ карбон(IV) оксохлоридом кінцевим продуктом повинен бути кальцій хлорид. Фосфор трикальційфосфату повинен переходити в газову фазу у вигляді фосфор(V) оксохлориду.

2.4. Дослідження енергетики взаємодії трикальційфосфату з хлорангідами карбону

Залежності зміни ентальпії реакцій (2.49 – 2.54) взаємодії $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ з CCl_4 та COCl_2 від температури наведено у таблиці 2.3.

Таблиця 2.3

Вплив температури на зміну ентальпії реакцій (2.44- 2.53) розкислення трикальційфосфату хлорангідами карбону

№ р-цій	Значення $\Delta H^{\circ}_{T,K}$ Дж/моль при T, K						
	400	500	600	700	800	900	1000
2.44	-12,818	-7,693	-1,256	6,206	14,576	23,837	34,000
2.45	-276,336	-274,855	-274,072	-273,992	-274,571	-275,681	-277,196
2.46	-320,746	-315,344	-309,967	-305,216	-301,337	-298,388	-296,364
2.47	-175,740	-174,702	-173,877	-173,179	-172,513	-171,745	-170,758
2.48	-28,093	-29,832	-32,150	-34,795	-37,646	-40,614	-43,635
2.49	-421,724	-418,812	-416,658	-415,260	-414,539	-414,366	-414,602
2.50	-183,839	-178,653	-172,010	-164,207	-155,63	-145,506	-134,632
2.51	-112,101	-111,344	-110,703	-110,134	-109,584	-108,987	-108,280
2.52	-125,019	-125,804	-127,207	-128,973	-130,958	-133,071	-239,820
2.53	-262,743	-264,151	-266,078	-268,253	-270,514	-272,716	-135,239

З одержаних результатів видно, що всі реакції за виключенням реакції 2.44 в розглянутому інтервалі температур 400 ÷ 1000K є екзотермічними.

Реакція 2.44, яка передбачає утворення кальцій карбонату є екзотермічною до 800К. Вище цієї температури взаємодія може відбуватись тільки з поглинанням теплоти. Розклад кальцій карбонату тетрахлорометаном (реакція 2.53) повинна відбуватися із значним виділенням теплоти. При цьому з підвищенням температури екзоэффект цього перетворення буде наростати. З підвищенням температури до 1000 К ентальпії всіх реакцій, за винятком реакції (2.44), зростають. При 1000 К реакції 2.45 – 2.52 протікають із значним виділенням теплоти.

Підсумовуючи одержані результати теоретичних досліджень розкладу трикальційфосфату хлорангідрідами карбону можна зробити висновок, що розклад $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ є ймовірним і може відбуватися з високим ступенем перетворення і значним виділенням теплоти. Кінцевим продуктом процесу повинен бути кальцій хлорид. В газофазних продуктах повинен утворюватись переважно трихлороксид фосфору. При використанні хлорангідрідів карбону, а саме: похідних хлоралканів, склад кінцевих продуктів може бути різним. Так, в CHCl_3 , CH_2Cl_2 та CH_3Cl ступені окислення вуглецю відрізняються від ступеня окислення вуглецю в CCl_4 чи в COCl_2 . В CHCl_3 карбон має ступінь окислення (+2), в CH_2Cl_2 (0), а в CH_3Cl (-2). Це свідчить про те, що при використанні таких хлорпохідних алканів склад газових продуктів може змінюватись. Для переведення карбону із ступеня окислення (+2), (0) та (-2) до +4 його необхідно окислити, а фосфор фосфату необхідно відновлювати [116]. Газова фаза таких продуктів може вміщувати низку летких сполук фосфору, кисню та хлору. Наприклад, при проведенні процесу з хлороформом у газовій фазі можливо утворення фосфор(V) оксохлориду, метану, водню, карбон(II) оксиду згідно схеми реакції:



При зміні стехіометричного співвідношення реагуючих компонентів можливо утворення інших продуктів. Газова фаза при використанні

хлоралканів буде досить складною і розділення кінцевих продуктів може бути затрудненим. Таким чином, доцільним для розкладу фосфатної сировини є використання хлорангідридів карбону – тетрахлорометану та карбон(IV) оксохлориду. Ці реакції є екзотермічними, не вимагають підведення теплоти і можуть бути реалізованими на практиці. З технологічного погляду відгонку фосфору хлорангідридами карбону необхідно проводити в інтервалі температур, який дав би можливість всі леткі продукти переводити в газоподібний стан.

Процес відгонки фосфору з трикальційфосфату повинен відбуватись через стадії поступового розкислення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. В першій стадії повинен утворюватись кальцій пірофосфат, далі кальцій пірофосфат може розкислятись до метафосфату. Кальцій метафосфат при взаємодії з CCl_4 чи COCl_2 буде утворювати кальцій хлорид та фосфор(V) оксохлорид. У твердій фазі кінцевого продукту, згідно зі схемою реакції (2.44), можливе утворення кальцій карбонату. Однак така реакція є малоімовірною, оскільки CaCO_3 згідно з рівнянням реакції (2.53) досить ефективно буде конвертуватись хлорангідридами карбону. Таким чином, в процесі розкладу фосфатної сировини хлорангідридами карбону в твердій фазі можна очікувати утворення кальцій хлориду. Газова фаза повинна містити POCl_3 та CO_2 [117].

Висновки до розділу 2

1. Введення елементного хлору в газову фазу відновного середовища знижує температурний режим відгонки фосфору до 700 – 800 К. Зниження температурного режиму дає можливість окислити карбон вуглеводнів та водень до утворення карбон(IV) оксиду, хлороводню та водяної пари.

2. Введення хлору та хлоралканів, як добавки до природного газу, знижує енергоємність процесу та веде до збільшення продуктивності обладнання за рахунок зменшення об'ємів вихідних шихт.

3. При використанні для переробки фосфатної сировини сумішей хлору з газовими відновниками в газовій фазі утворюються, разом з елементним

фосфором, сполуки фосфору з проміжними ступенями окислення – PCl_3 , POCl і інших.

4. Хлориди фосфору - PCl_3 та PCl_5 є стійкими при наявності в газовій фазі середовища CO та CO_2 . В присутності водневого середовища та середовища вуглеводнів хлориди фосфору конвертуються з утворенням елементного фосфору і хлороводню. Для одержання фосфор(V) хлориду тверда фаза не повинна містити силікатів, алюмінатів та інших солей. Фосфор(V) хлорид є добрим хлоруючим засобом і може вступати у взаємодію з різними солевими системами.

5. Попереднє окислення карбону із проміжних ступенів окислення у вищий ступінь окислення хлором з утворенням хлорангідридів карбону дає можливість перевести процес відгонки фосфору із фосфатної сировини з окисно-відновного в обмінний і одержувати сполуки фосфору в ступені окислення (+5).

6. Обмін трикальційфосфату з хлорангідридами карбону є можливим в інтервалі температур 298 К (температура термічної дисоціації хлорангідридів). Однак, нижчий температурний інтервал визначається фізико-хімічними властивостями вихідних реагентів і утворених продуктів, які забезпечують проведення процесу в газофазному режимі. При звичайних температурах – 298К тетрахлорометан є ліофобним розчинником по відношенню до речовин з іонним (CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ін.) та полярним ковалентним зв'язком.

7. Обмін $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ з хлорангідридами карбону є екзотермічним процесом і відбувається з великим виділенням теплоти.

8. Взаємодія трикальційфосфату з хлорангідридами карбону відбувається через ряд протікання послідовних реакцій, розклад $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ проходить з утворенням піро-, далі метафосфату. Метафосфат розкислюється з утворенням кальцій хлориду і фосфор(V) оксохлориду.

Результати даного розділу опубліковані у працях [105 - 109, 111, 116, 117].

РОЗДІЛ 3

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРЕРОБКИ ФОСФАТНИХ РУД ПРИРОДНИМ ГАЗОМ ІЗ СУМІШАМИ ХЛОРАЛКАНІВ

3.1. Методика відновлення фосфатів у фільтруючому шарі

Досліди по відновленню фосфатів газовими відновниками (метаном, карбон(II) оксидом, воднем і їх сумішами) проводились на установці, схематично зображеній на рис. 3.1. Наважка фосфату (5 – 10 г) розміщувалась в кварцовому реакторі (діаметр 20 ÷ 30 мм) між фарфоровими діафрагмами з отворами 0,2 – 0,6 мм. Нагрів реактора проводився в трубчастій електропечі, температура якої замірялась за допомогою Pt-Pt/Rh термопари і регулювалась автоматично за допомогою потенціометра ТРЦ 02. Коливання температури в електропечі складали $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Метан з балона проходив через промивалки з концентрованою H_2SO_4 і KOH , хлоркальцієву трубку, реометр і поступав у кварцовий реактор. Водень з апарата Кіппа проходив через промивалки з розчинами KMnO_4 (підкисленим HNO_3) і KOH , хлоркальцієву трубку і реометр. Карбон(II) оксид, одержаний взаємодією мурашиної кислоти з концентрованою H_2SO_4 , з апарата Кіппа проходив через промивалку з KOH , хлоркальцієву трубку і реометр.

Перед початком дослідів система промивалась інертним газом (аргоном або азотом). Газові продукти після поглинання фосфору і кислих газів за допомогою поглиначів 12 у котрих містився 0,1 н. розчину KOH піддавались аналізу. Вміст поглиначів 12 аналізувався на вміст утворених кислих газів.

Твердий залишок, після охолодження реактора, промивки реакційної зони інертним газом і видалення сконденсованого фосфору в холодному кінці реактора, вивантажувався з реакційної зони і піддавався аналізу на вміст невідновленого фосфору.

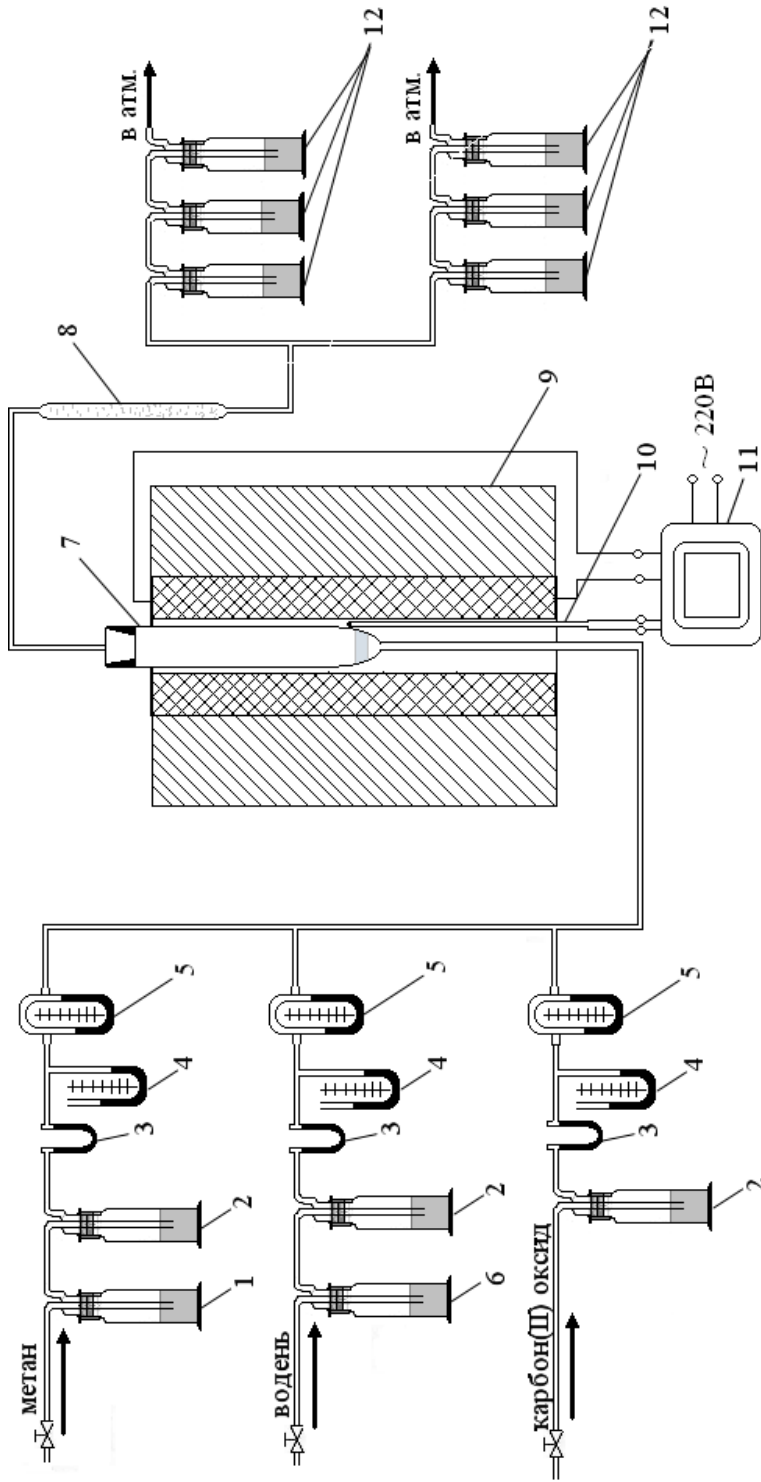


Рис. 3.1. Схема експериментальної установки для відновлення фосфатів

1 – промивалка з розчином H_2SO_4 , 2 – промивалка з розчином KOH , 3 – хлоркальцієві трубки, 4 – водяні манометри, 5 – реометри, 6 – промивалка з розчином $KMnO_4$ і HNO_3 , 7 –реактор, 8 – фільтр з скловати, 9 – електропіч, 10 –Pt-Pt/Rh термопара, 11 –регулятор температури ТРЦ – 02, 12 – поглиначі кислих продуктів.

3.2. Методика вилучення фосфору з фосфатної сировини хлорангідами карбону

В попередньому розділі проведено детальний аналіз можливостей заміни твердих оксидозв'язуючих добавок при відновленні кальцію фосфату елементним хлором. Така заміна дає можливість зменшити температурний режим процесу на $350 \div 600^\circ$, збільшити продуктивність реактора і одержувати хлориди фосфору. Відновлення трикальційфосфату вуглецем, метаном і іншими газовими відновниками характеризується високим ендоефектом. Це вказує на те, що на відновлення фосфору із ступеня окислення (+5) до елементного необхідно підвести значну кількість енергії. Одержаний елементний фосфор в традиційних технологіях переробляється на термічну фосфорну кислоту, хлориди фосфору та інші фосфорвмісні продукти. Тому для практичного застосування важливим було б зменшити кількість таких операцій і одержувати кінцеві продукти в одній технологічній схемі і при менших затратах енергії.

Таку мету можна реалізувати при використанні для переробки фосфатної сировини хлорангідридів карбону (CCl_4 , COCl_2 та інших). У цих сполуках карбон перебуває в ступені окислення (+4) і в цьому випадку процес може бути зведеним до обміну між трикальційфосфатом та хлорангідами. Використовуючи обмінний процес з трикальційфосфатом, можна безпосередньо одержувати сполуки фосфору в ступені окислення (+5). На рис. 3.2 наведена схема лабораторної установки розкладу фосфатної сировини хлорангідами карбону. В кварцовий реактор діаметром $18 \div 20$ мм між фарфоровими діафрагмами з отворами $0,1 \div 0,2$ мм розміщувалась наважка фосфату або фосфориту в кількості $2 \div 10$ г. Реактор розташовувався в горизонтально розміщеній електропечі. Температура електропечі вимірювалась Pt-Pt/Rh термопарою і регулювалась автоматично за допомогою терморегулятора ТРЦ 02. Коливання температури в електропечі складала $\pm 5^\circ$. Перед початком досліду реакційна зона промивалась карбон(IV) оксидом. При

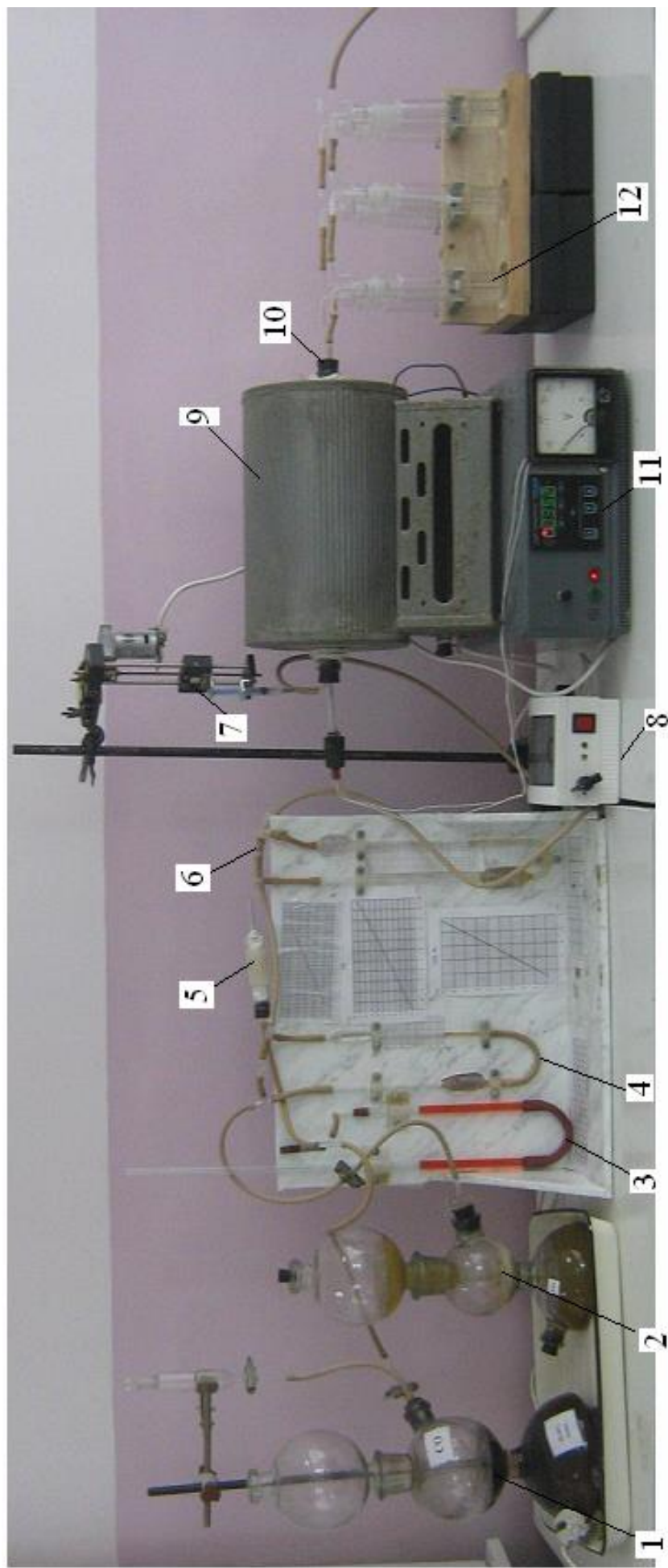


Рис. 3.2. Схема експериментальної установки для проведення дослідів відгонки фосфору із фосфатів

1 – апарат Кіпа, для одержання CO , 2 – апарат Кіпа для одержання CO_2 , 3 – манометр CO_2 , 4 – реометр CO_2 , 5 – хлоркальцієва трубка, 6 – реометр CO , 7 – пристрій для подачі рідких реагентів, 8 – регулятор витрати рідких реагентів, 9 – електропіч, 10 – реактор, 11 – регулятор температури ТРЦ – 02, 12 – поглиначі кислих газів.

проведенні дослідів з рідинними реагентами - CCl_4 , CHCl_3 та іншими в шприц-дозатор розробленого пристрою подачі реагентів (рис. 3.3) набиралась задана кількість рідкого реагенту, який рівномірно в часі подавався у випарювач і за допомогою газу - носія пари рідких реагентів поступали в реакційну зону.

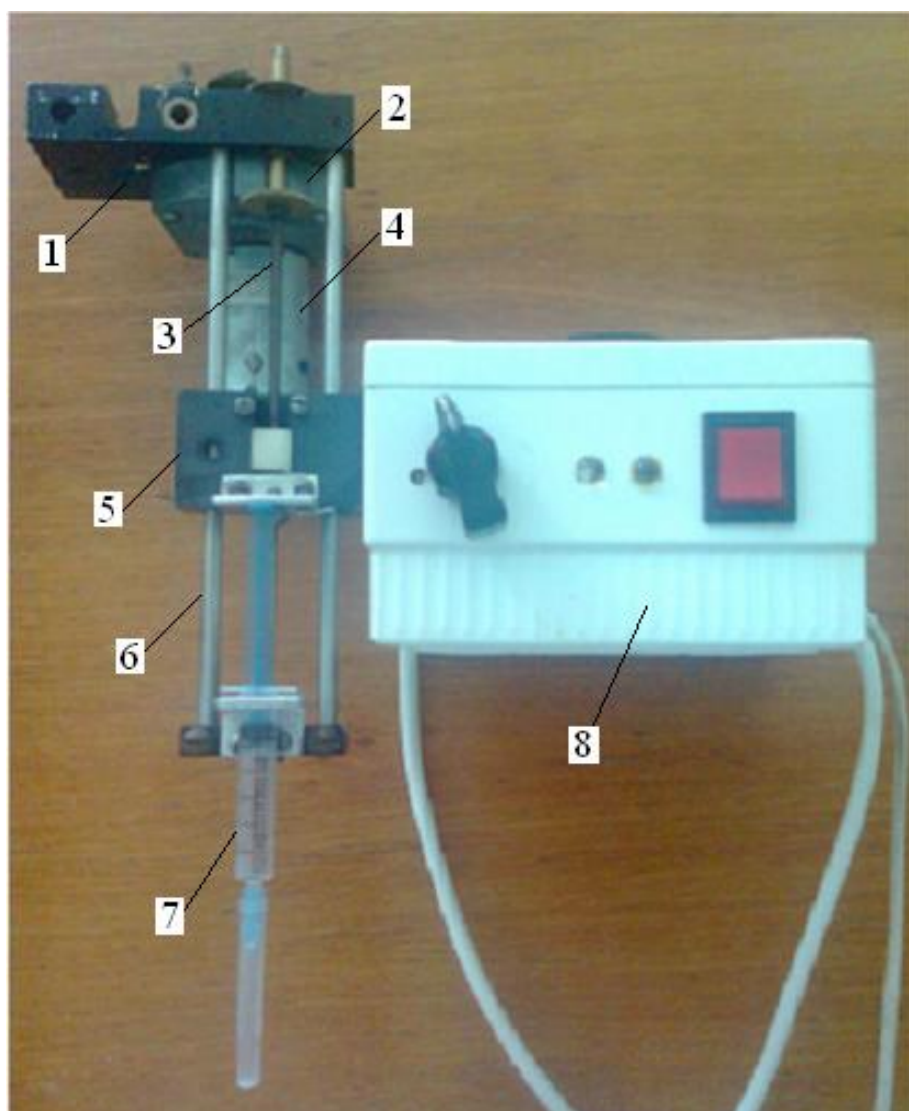


Рис 3.3. Пристрій для подачі рідких реагентів в реактор експериментальної установки, де:

1, 5 – станина, 2 – понижуючий редуктор, 3 – гвинтова передача, 4 – електродвигун, 6 – направляючі, 7 – шприц-дозатор, 8 – блок керування.

В якості газу – носія використовувався карбон(IV) оксид, який подавався в реакційну зону із сталою витратою. Рівномірність подачі рідин у випарювач досягалась шляхом обертання спеціального гвинта, який приводився в дію

електродвигуном з понижуючим редуктором, підключеним до трансформатора. Зменшення або збільшення обертів гвинта досягалось за рахунок регулювання напруги змінним резистором на електродвигуні.

3.3. Характеристика речовин, що використовували в дослідженнях

А. Тверді речовини.

Для проведення експериментальних досліджень використовувались:

1. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ заводського приготування CAS:7758-87-4 (кваліфікації х.ч.).
2. CaCO_3 відповідно ГОСТ 8253-79 (кваліфікації х.ч.).
3. Незвиський фосфорит ручної обробки, який після прожарювання при температурі 950°C протягом 6 годин містив (%): P_2O_5 – 23,5; CaO – 44,15; SiO_2 – 9,3 Al_2O_3 – 0,89; Fe_2O_3 – 1,0; Na_2O – 1,36; K_2O – 1,01; F – 2,05; CO_2 – 8,0; інші домішки – 7,7%.
4. Ратнівський фосфорит із вмістом (% маси) P_2O_5 – 15,6%, CaO – 20,6; SiO_2 – 52,5; Al_2O_3 – 1,7; $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ – 1,1.
5. KMnO_4 відповідно ГОСТ 20490-75 (кваліфікації х.ч.).
6. Силіцій(IV) оксид, одержаний прокалюванням H_2SiO_3 (ГОСТ 4214-78).

Б. Рідкі речовини:

1. Розчини кислот H_2SO_4 (ГОСТ 4204-77), HNO_3 (ГОСТ 701-89), HCl (ГОСТ 3118–77) кваліфікації ч.д.а., HCOOH відповідно ГОСТ 5848-73.
2. HNO_3 фіксанал 0,1 моль/дм³ відповідно ТУ 6-09-254087.
3. I_2 фіксанал 0,1 моль/дм³ відповідно ТУ 6-09-254087.
4. C_6H_6 відповідно ГОСТ 9572-93 (кваліфікації х.ч.).
5. CCl_4 відповідно ГОСТ 20288-74 (кваліфікації х.ч.).
6. CH_3Cl відповідно ГОСТ 12794-80 (кваліфікації х.ч.).
7. Індикатори – йод, крохмаль, фенолфталеїн та інші.

В. Газоподібні речовини:

1. Природний газ метан (із балона), з вмістом (% , об'ємн.) CH_4 - 97,9, C_2H_6 – 0,44, C_3H_8 – 0,18, C_4H_{10} – більше 0,16, N_2 – 1,1.

2. Водень, одержаний дією H_2SO_4 на цинк, який для очистки від летких сполук сірки (H_2S і SO_2) пропускався через поглинач з розчинами $KMnO_4$ і KOH .

3. Карбон(II) оксид, одержаний взаємодією мурашиної і сульфатної кислот.

4. Азот (з балона) очищений від кисню шляхом пропускання через трубку з нагрітими мідними стружками і поглинач з лужним розчином пірогалолу.

5. Кисень (з балона) технічний.

6. Аргон (з балона) чистий, марки А, із вмістом N_2 – 0,01%, O_2 – 0,003%, вологи при 760 мм. рт. ст. 0,03 г/м³.

3.4. Методика аналізу продуктів відновлення фосфатів

3.4.1. Визначення фосфору в фосфатах та сполуках з хлором.

Визначення вмісту P_2O_5 у вихідних шихтах і відновлених залишках проводилось титриметричним методом [118]. Для цього наважку шихти масою 0,1 г поміщали в конічну колбу об'ємом 250 см³, куди додавали 40 см³ 25%-ної HNO_3 . Колбу ставили на піщану баню і кип'ятили майже досуха. Після цього додавали 100 см³ води, розчиняли 3 г NH_4NO_3 і підкислювали (1,5 ÷ 2 см³) концентрованою (25%) HNO_3 . Розчин нагрівали до температури 70°C і доливали до нього, залежно від вмісту P_2O_5 , 40 – 80 см³ 3% розчину молібдату амонію. Для повного осадження фосфоромолібдату амонію колби залишали на 15 – 20 годин для осадження фосфору. Після осадження осадок відфільтровувався і промивався 3% -вим розчином KNO_3 до появи лужного середовища від двох краплин 0,1Н розчину $NaOH$ в 10 мл фільтрату (по фенолфталеїну). Після промивання осадок з фільтром кількісно переносився в конічну колбу і розчинявся в 0,2 Н розчині $NaOH$. Надлишок натрій гідроксиду відфільтровували 0,1Н розчином HNO_3 .

Ступінь відновлення P_2O_5 знаходили за рівнянням:

$$\varepsilon(P_2O_5) = 100 - \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0003086}{m} \cdot 100, \quad (3.1)$$

де V_1 – об'єм 0,2Н розчину NaOH, мл, V_2 – об'єм 0,2Н розчину HNO₃, см³, m – наважка шихти, г, 0,0003086 – коефіцієнт перерахунку на P₂O₅.

Для визначення елементного фосфору по P₂O₅ використовували рівняння:

$$\varepsilon(P_2) = 100 - \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0001347}{m} \cdot 100, \quad (3.2)$$

де 0,0001347 – коефіцієнт перерахунку на елементний фосфор.

Аналіз проводили з двома-трьома наважками паралельно.

Аналізи на вміст P₂O₅ у фосфорній сировині та відновлених шихтах проводився також колориметричним методом, згідно стандартних методик [119].

3.4.2. Аналіз вмісту хлору в твердих, рідких та газоподібних продуктах. При взаємодії фосфатних шихт з хлоралканами в газовій фазі могли утворюватись елементний фосфор, хлориди фосфору та хлороксиди. При поглинанні продуктів розчином лугу вміст поглинача переносився в мірну колбу на 250 см³ і аналізувався. В розчині знаходили загальну кислотність, сумарний вміст хлору та фосфору. Аліквоту розчину аналізували на вміст фосфору в проміжних ступенях окислення йодометричним методом. По загальному вмісту хлору, фосфору та сумарної кислотності визначали швидкість протікання досліджуваного процесу. Одержані результати дають можливість оцінити ймовірний вихід продуктів, регулювання яких здійснювалось зміною подачі відновної реагуючої суміші. Вміст хлорид-іону в аліквотних розчинах знаходили аргентометричним методом за стандартною методикою [118]. Аліквотну долю розчину (25 см³) поміщали в конічну колбу на 250 см³, добавляли 0,2 – 0,3 г AgNO₃, додавали 4 см³ розчину залізних галунів, а далі по краплях приливалась HNO₃ до знебарвлення розчину. Одержаний розчин титрували калій роданідом до появи слабо-рожевого забарвлення розчину. За об'ємами використаного роданіду та AgNO₃ знаходили вміст хлору.

Для знаходження вмісту хлору в твердому залишку наважку продукту \approx

0,1 г поміщали в конічну колбу, розчиняли дистильованою водою, потім проводили дії у тій же послідовності що і при визначенні хлору (у аліквотних розчинах).

В якісно-кількісних аналізах застосовували також і стандартний об'ємний метод кислотно-лужного титрування. Для чого в аліквотних частинах розчинів у присутності фенолфталеїну відтитровували загальну кислотність. Потім за вмістом загальної кислотності визначали кількісний вміст фосфатного та хлоридного іонів в розчині [119].

3.5. Відновлення трикальційфосфату в сумішах з кальцій карбонатом

На основі проведеного аналізу покладів фосфатної сировини видно, що Україна може бути забезпечена частково або повністю сировиною для одержання мінеральних добрив та похідних фосфоровмісних продуктів. Однак, значна кількість наявних фосфоритів є висококарбонатними і в процесі збагачення таких руд вміст P_2O_5 в концентраті може досягти 23%. При збагаченні висококремнистих фосфоритів, наприклад Ратнівського родовища, теж досягається підвищення вмісту P_2O_5 . Збільшення вмісту P_2O_5 відбувається в основному за рахунок відмивки мінералу глауконіту. Поряд із збільшенням у фосфоритах вмісту P_2O_5 збільшується вміст кальцій карбонату і такий фосфорит є висококарбонатним. Висококарбонатні фосфатні руди є забалансовими і не можуть перероблятися традиційними сульфатокислотним та електротермічним методами. При цьому витрата сульфатної кислоти може зростати до 150% і більше. Вплив $CaCO_3$ у фосфатній сировині на газовідновну та електротермічну переробку є надзвичайно важливим питанням вирішення якого може мати практичне значення. Нижче наведені результати досліджень впливу $CaCO_3$ на газовідновну переробку фосфатів.

3.5.1. Вплив $CaCO_3$ на фізико-хімічні властивості фосфатних шихт.

Відомо [99], що $CaCO_3$ при температурах вище 1173 К розкладається на CaO і

CO₂. Утворений кальцій оксид повинен підвищувати термічну стійкість системи і як видно з рис. 3.4 [100] кальцій оксид з P₂O₅ утворює ряд евтектичних сумішей, що відповідають мета-, піро-, орто-, тетрафосфатам.

Як видно з діаграми фазового стану збільшення вмісту кальцій оксиду в системі CaO – P₂O₅ веде до підвищення температури плавлення системи, до утворення термічно стійких кальцій-фосфатних сумішей.

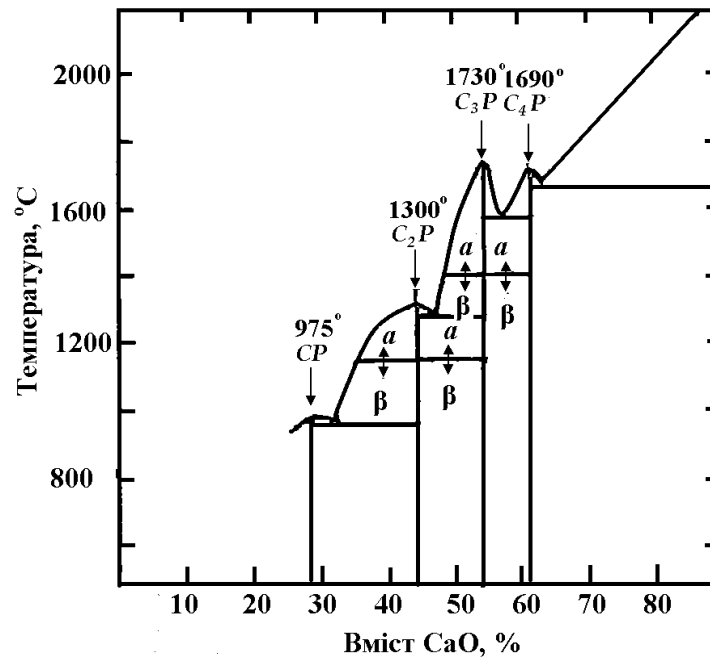


Рис. 3.4. Діаграма стану системи CaO-P₂O₅ [100]

В збудженому стані атом фосфору має п'ять неспарених електронів, що можуть приймати участь в утворенні хімічних зв'язків і чотири валентних d-орбіталі, які можуть приймати участь в утворенні додаткових зв'язків за донорно-акцепторним механізмом. Відомими сполуками фосфору з координаційними числами 4, 5, 6, 8, є, наприклад, кальцій тетрафосфат 4CaO·P₂O₅, природні фосфати – флуорапатит (Ca₅F(PO₄)₃), фосфоромолібдат амонію [(NH₄)₃N₄P(Mo₂O₇)₆] – сіль гетерополіфосфатної кислоти H₇PO₆ та ін.

Виходячи з цього, можна передбачити, що кальцій оксид, який утворюється у процесі відновлення трикальційфосфату і має високу реакційну активність, може вступати у взаємодію з Ca₃(PO₄)₂, утворюючи висококоординовані сполуки – тетра-, пента-, і гексафосфати кальцію [120].

Нами проведено термодинамічні розрахунки відновлення фосфору із різних кальційфосфатних сполук. Використовуючи вихідні термодинамічні параметри при стандартних умовах для мета-, піро-, і ортофосфату кальцію методом інтерполяції нами [121] розраховані термодинамічні параметри при 298 К для тетра-, пента- і гексафосфату кальцію. Знайдені ентальпія, ентропія і теплоємності сполук. Для $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ $\Delta H_{298}^0 = -4836$ кДж/моль, $\Delta S_{298}^0 = 294$ Дж/(моль·К), $\Delta C_p = 279$ Дж/(моль·К); для $\text{Ca}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ величини цих параметрів відповідно рівні -5534 кДж/моль, 339 Дж/(моль·К) і 354 Дж/(моль·К); для $\text{Ca}_6\text{P}_2\text{O}_{11}$ ентальпія, ентропія і теплоємність відповідно становлять -6159 кДж/моль, 385 Дж/(моль·К), і 408 Дж/(моль·К). Використовуючи довідникові дані термодинамічних розрахунків для мета-, піро- і ортофосфату кальцію, а також розраховані параметри для тетра-, пента- і гексафосфату кальцію, нами проведено дослідження залежності постадійного відновлення кальцій метафосфату природним газом. При цьому існує закономірна послідовність відновлення: спочатку утворюється кальцій пірофосфат, який при температурі 1080К відновлюється до ортофосфату. Кальцій ортофосфат при близько 1200 К переходить в тетрафосфат, який відновлюється до пентафосфату. Пентафосфат може відновлюватись метаном до фосфору при температурах вище 1500 К. При розрахунках енергії Гіббса використовувалось рівняння 1-го наближення, яке не враховує змін тепловмісту та ентропії від температури. При участі газової фази такі зміни будуть суттєвими. Як відомо [91], ступінь відновлення фосфору з трикальційфосфату природним газом залежить від модуля кислотності шихти. Повна відгонка фосфору є можливою при зв'язуванні кальцій оксиду в метасолі. Із збільшенням модуля кислотності шихти швидкість відновного процесу зростає. Досліджено вплив кальцій карбонату на вміст P_2O_5 в шихтах з різними модулями кислотності та їх витратами. Як видно з таблиці 3.1, наявність CaCO_3 в складі фосфориту суттєво впливає на концентрацію P_2O_5 в шихтах. Добавка 1 моль CaCO_3 до 1 моль фосфату зменшує концентрацію P_2O_5 в шихті при $M_k = 1$ практично на 25%, а витрата шихти на одержання тонни фосфору зростає на 40%. Отже, природа флюсоуючої добавки буде суттєво

впливати на концентрацію P_2O_5 в шихті і на її витрату. Як показали результати проведеного аналізу на одержання 1 тонни фосфору із шихти з каоліном, при $M_k = 3$ і наявності домішок 2-х моль $CaCO_3$, витрата шихти повинна складати 26129 кг, що більше ніж у 3 рази порівняно з шихтою чистого $Ca_3(PO_4)_2$ з SiO_2 при $M_k = 1$. Результати впливу вмісту $CaCO_3$ в шихті на зміну концентрації P_2O_5 та вихід фосфору (таблиця 3.1) вказують на те, що домішки кальцій карбонату є не бажані в складі фосфатної сировини при одержанні фосфору. Вищенаведене свідчить про доцільність пошуку нових технологій переробки висококарбонатних фосфатних руд на фосфор та його сполуки [122].

Таблиця 3.1

Вплив вмісту $CaCO_3$ в шихті на зміну концентрації P_2O_5 та вихід фосфору

Природа добавки	M_k	Чистий $Ca_3(PO_4)_2$		$Ca_3(PO_4)_2 + CaCO_3$		$Ca_3(PO_4)_2 + 2CaCO_3$	
		Вміст P_2 в шихті, %	Витрата шихти на 1т P_2	Вміст P_2 в шихті, %	Витрата шихти на 1т P_2	Вміст P_2 в шихті, %	Витрата шихти на 1т P_2
SiO_2	1	29,0	7903,2	21,8	10483,9	17,5	13064,5
	2	21,2	10806,0	16,0	14354,8	12,8	17903,2
	3	16,7	13709,7	12,7	18225,8	10,1	22741,9
$Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$	1	26,7	8580,6	20,1	11387,1	16,1	14193,5
	2	18,7	12161,3	14,2	16161,3	11,4	20161,3
	3	14,5	15747,9	10,9	20935,5	8,8	26229,0

3.5.2. Вплив температури на відновлення суміші $Ca_3(PO_4)_2$ з $CaCO_3$.

Дослідження впливу температури на відновлення $Ca_3(PO_4)_2$ проводили з шихтою в співвідношенні $Ca_3(PO_4)_2 : CaCO_3 = 1 : 1$ та тривалості процесу 2 години. В ідентичних умовах проводили відновлення і чистого $Ca_3(PO_4)_2$. Як показали одержані дані, відновлення $Ca_3(PO_4)_2$ і його суміші з $CaCO_3$

розпочинається близько 1273 К. З підвищенням температури ступінь вилучення фосфору зростає і при 1573 К ступінь відновлення чистого $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ складає близько 45%. В шихті $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCO}_3$ ступінь відновлення фосфору значно зменшується і як видно з рис. 3.5 досягає при 1573 К лише 23% [127].

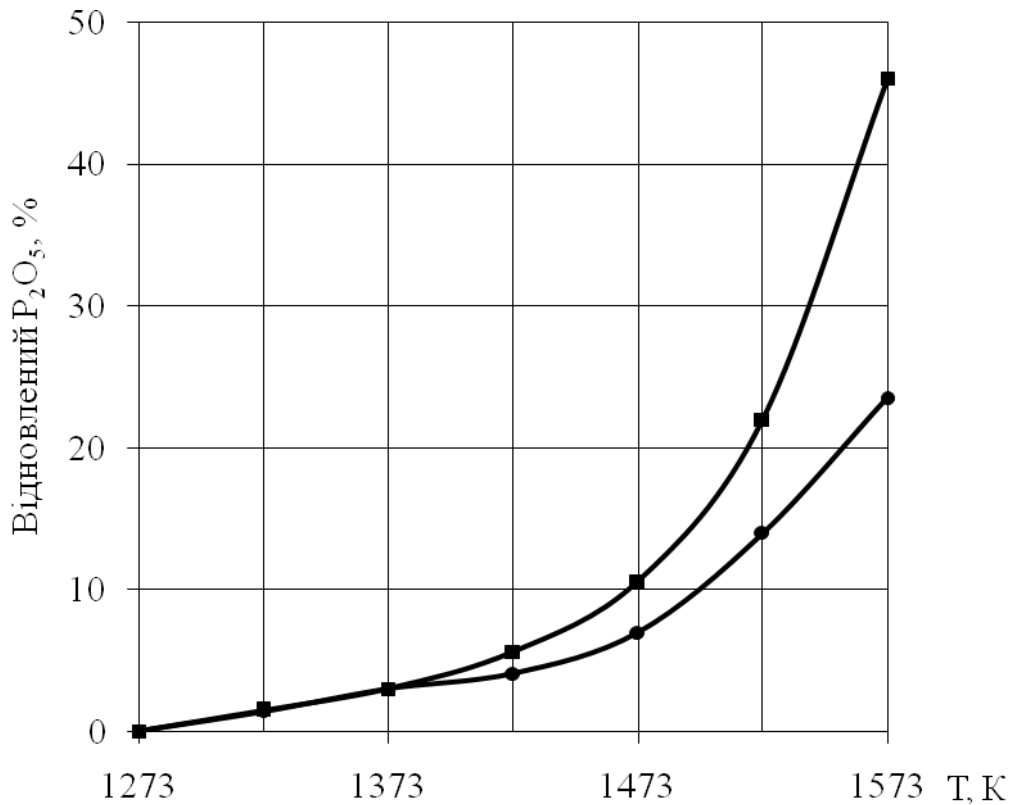


Рис. 3.5. Вплив температури на відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і його суміші з CaCO_3 ($\tau = 2$ год) : ■ – чистий $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; ● – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCO}_3$

Одержані дані вказують на те, що наявність CaCO_3 в складі фосфатної шихти підвищує температуру відновного процесу. Очевидно, що CaCO_3 , введений в склад вихідної шихти, в процесі відновлення підвищує основність фосфату, що веде до підвищення температурного інтервалу відновлення фосфору.

3.5.3. Вплив тривалості процесу на відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в присутності CaCO_3 . Для досліджень впливу тривалості процесу на відновлення трикальційфосфату шихти готували в таких мольних

співвідношеннях: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{CaCO}_3 = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3$. Досліди проводили при температурі 1573К.

Як показали результати досліджень (рис. 3.6.) із збільшенням тривалості процесу спостерігається зменшення швидкості хімічного перетворення.

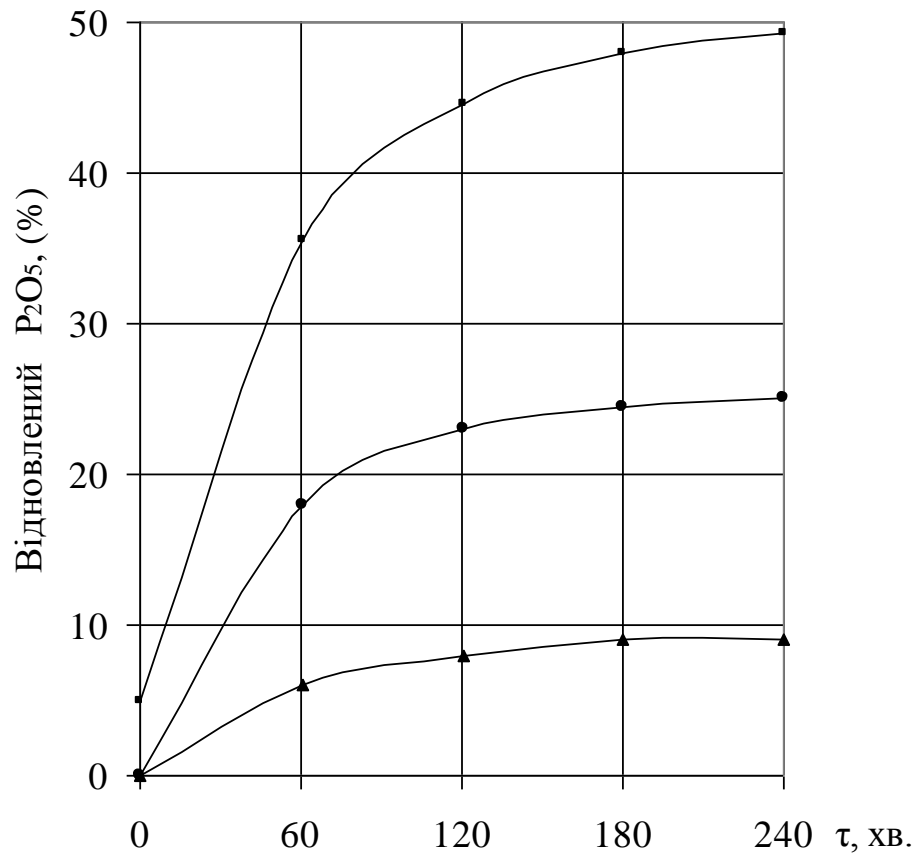


Рис. 3.6. Вплив тривалості процесу на ступінь відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в шихтах ($T = 1573 \text{ K}$): ■ – чистий $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; ● – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCO}_3$; ▲ – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaCO}_3$

При цьому введення кальцій карбонату в склад фосфатної шихти зумовлює сповільнення процесу. При мольному співвідношенні: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{CaCO}_3 = 1 : 1$ за 120 хв. досягається 23 %-й рівень вилучення фосфору. При співвідношенні 1 : 2 ступінь вилучення зменшується до 8%, і при мольному співвідношенні 1 : 3 відновний процес практично припиняється. Незначне відновлення, що спостерігалось в дослідженнях, можна віднести до нерівномірності розподілу компонентів в об'ємі шихт. При відновленні чистого

трикальційфосфату і шихт з CaCO_3 спостерігається закономірна залежність зміни співвідношення CaO і P_2O_5 від тривалості процесу рис. 3.7.

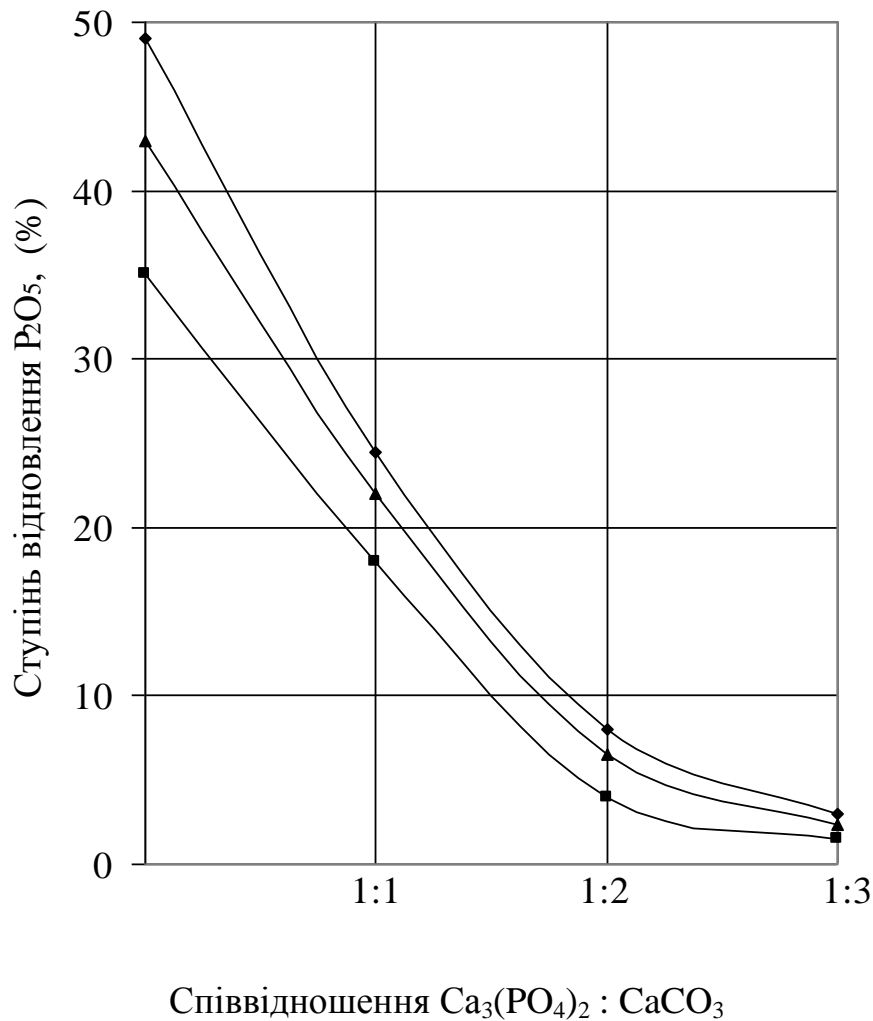


Рис. 3.7. Вплив мольного співвідношення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{CaCO}_3$ ($T = 1573\text{K}$) на ступінь відновлення фосфору при тривалості (τ , хв): ■ – 60; ▲ – 120; ◆ – 240

Криві 1, 2, 3 намагаються з часом злитись в одну горизонтальну пряму лінію. При відновленні чистого $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і його шихт з CaCO_3 криві співвідношення $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ від тривалості процесу намагаються зайняти паралельне положення до осі абсцис. При співвідношенні $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 6 : 1$ відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в усіх шихтах практично припиняється (рис. 3.5). Аналізуючи одержані результати, можна зробити висновок, що при відновленні трикальційфосфату в присутності добавок CaCO_3 відбуваються фізико-хімічні зміни в системі. Порівнюючи одержані дані з даними діаграми фазового стану

системи $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ (рис. 3.8), можна зробити висновок, що збільшення основності фосфату веде до підвищення термічної стійкості системи, яке

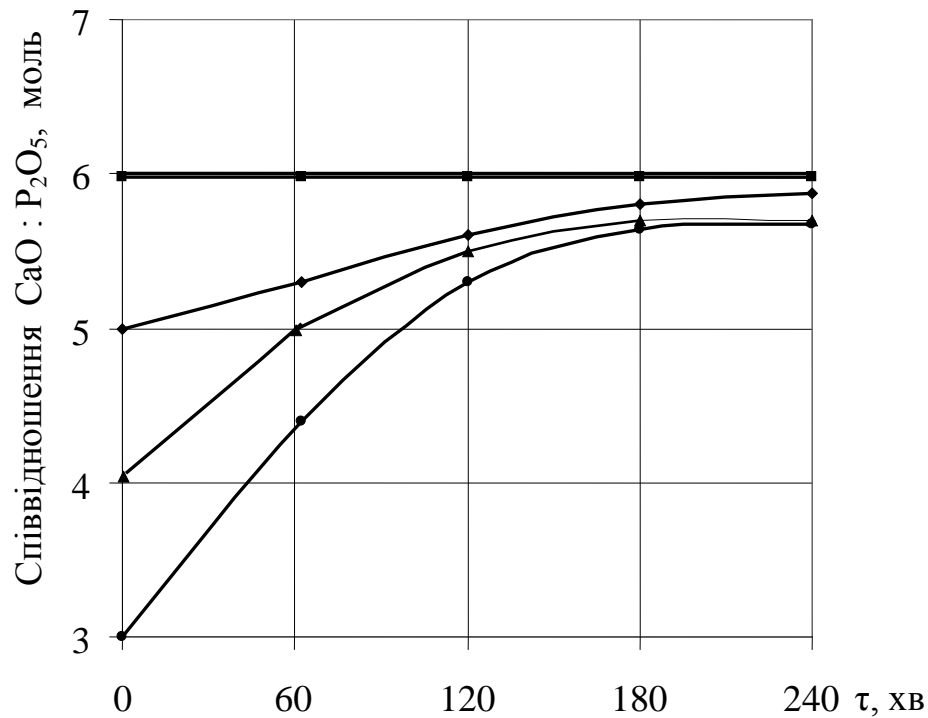


Рис. 3.8. Залежність зміни співвідношення $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ від тривалості відновлення шихти: ● – чистий $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; ▲ – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCO}_3$; ◆ – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaCO}_3$; ■ – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{CaCO}_3$

повинно зменшувати рухливість частинок (молекул, атомів), що спричиняє сповільнення фосфороутворення [123].

3.6. Рентгенофазові дослідження відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в суміші з CaCO_3

Відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ природним газом в твердій фазі може відбуватись в інтервалі температур $1373 \div 1573$ К. При використанні висококарбонатних фосфоритів наявний кальцій карбонат в досліджуваному температурному інтервалі буде розкладатись з утворенням кальцій оксиду і карбон(IV) оксиду. Кальцій оксид, як було показано раніше, може взаємодіяти з $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ утворюючи тетра-, пента-, гексафосфат кальцію. Для дослідження причин

сповільнення та заторможування відновлення трикальційфосфату у присутності CaCO_3 нами проведено рентгенофазові дослідження. На рисунку 3.5 наведено дифрактограми кальцій оксиду та чистого трикальційфосфату, прокаленого при 1573 К протягом 3-х годин, та продукту, одержаного відновленням шихти $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaCO}_3$ природним газом при 1573 К на протязі 3-х годин. Ступінь відновлення склала 23%. Співставляючи одержані дифрактограми, можна зробити висновок, що дифрактограма рис. 3.9. (в) являє собою накладені дифрактограми кальцій оксиду (а) та трикальційфосфату (б). На рисунку (в) чітко прослідковуються лінії трикальційфосфату та кальцій оксиду. Це вказує на те, що температура 1573 К є недостатньою для утворення високо координованих кальційфосфатних сполук – тетра-, пента-, та гексафосфатів. При відновленні сумішей $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ з CaCO_3 утворений кальцій оксид від розкладу CaCO_3 та відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ виділяється в окрему фазу кальцій оксиду. Цей висновок підтверджується і діаграмою фазового стану $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ рис. 3.4. Для утворення тетрафосфату кальцію температурний режим повинен бути близько 2073К, а для утворення пента- та гексафосфату необхідна ще вища температура [124].

Підсумовуючи одержані результати, можна зробити висновок, що основною причиною сповільнення відгонки фосфору із $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ є утворення окремої фази кальцій оксиду. Для відгонки фосфору відновлений фосфор повинен проходити через утворену плівку кальцій оксиду. При співвідношенні $6\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$, ймовірно встановлюється рівновага і фосфор виділити з такої системи практично неможливо. Для відновлення фосфору необхідно ізолювати кальцій оксид від відновленого фосфору, і якраз у цьому заключається основне значення оксидозв'язуючих добавок.

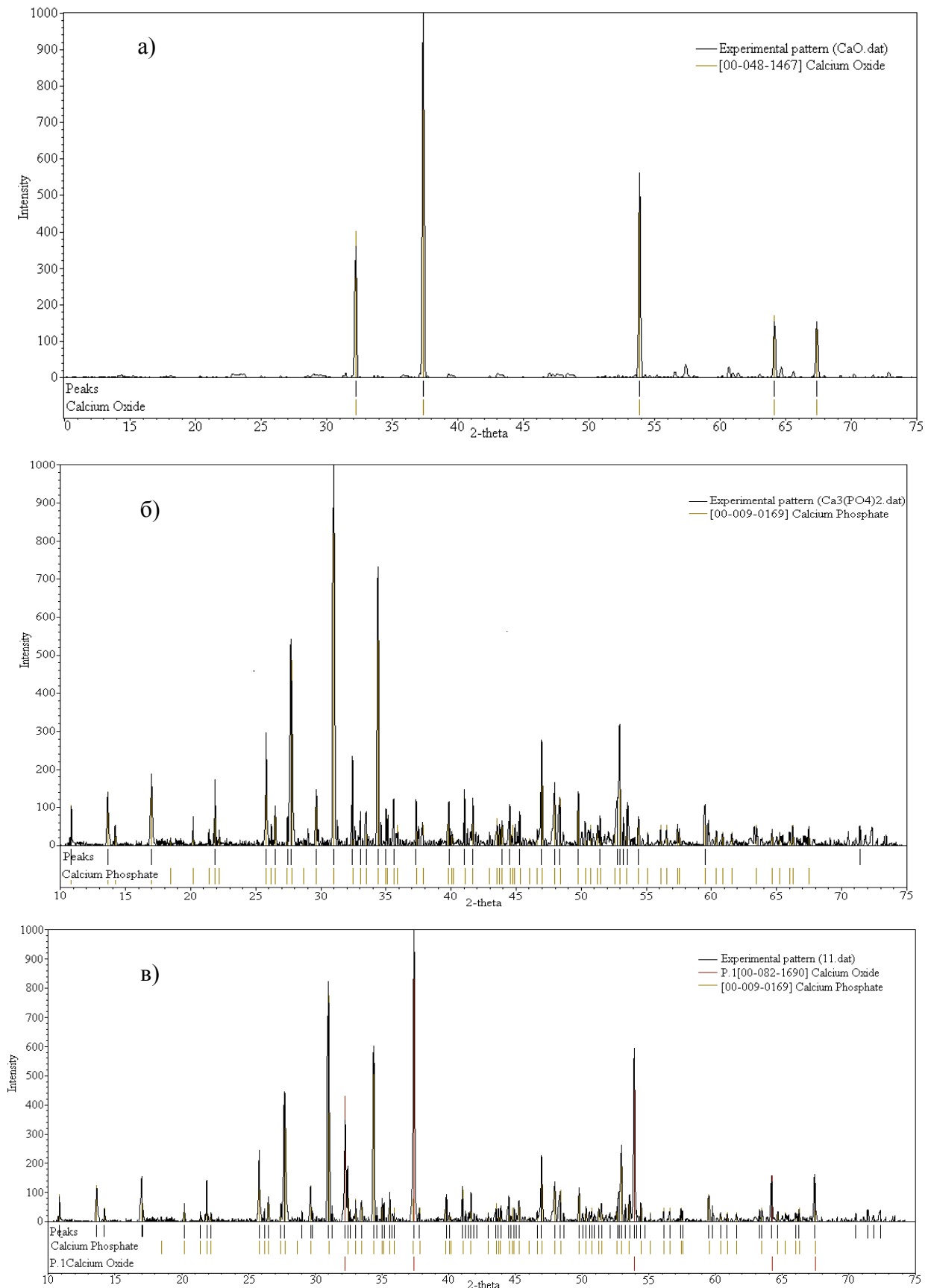


Рис. 3.9. Дифрактограми продуктів термічної обробки $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і його сумішей з CaCO_3 : а) – розкладу CaCO_3 , б) – відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ метаном ($\tau = 180$ хв, $T = 1573\text{K}$), в) – відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaCO}_3$ ступінь відновлення 23,1% ($\tau = 180$ хв, $T = 1573\text{K}$). (ДРОН 3М, випромінювання CuKa, $U = 40$ kV, $I = 30$ mA, $\Delta 2\theta = 0,04^\circ$)

3.7. Розклад трикальційфосфату тетрахлорометаном

Для досліджень використовували трикальційфосфат кваліфікації «ХЧ», який попередньо прожарювали при 1173 К протягом 2-х годин. Експериментальні дослідження проводили при температурах 723, 773, 823, 873 К. Температурний режим досліджуваних процесів був вибраний таким, який не зумовлював би конденсації хлорангідридів в реакційній зоні реактора. Наважку фосфату розміщували в кварцовому реакторі між фарфоровими діафрагмами. Через реактор рівномірно в часі пропускався CCl_4 , який з випарювача виносився током CO_2 з постійною швидкістю (30 - 40 $\text{см}^3/\text{хв}$). Газові продукти вловлювали в дрексельних склянках з розчинами 0,1Н NaOH (див. схему експериментальної установки рис. 2.2). Після проведення досліду розчини дрексельних склянок переносили в мірні колби на 250 мл і аналізували їх вміст. В аліквотних долях розчинів визначали вміст виділених кислих продуктів, що утворювались при взаємодії $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і CCl_4 . Одержаний POCl_3 поглинали розчином NaOH:



надлишок POCl_3 гідролізувався водою:



Вміст хлору та фосфору в аліквотних частинах розчину знаходили фотоколориметричним та роданідометричним [108] методами. Тверді залишки після вилучення фосфору аналізувались на вміст хлору та фосфору роданідометричним та фотоколориметричним методами.

Перед проведенням серійних досліджень розкладу $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ тетрахлорометаном проводили попередні пошукові дослідження фізико-хімічних властивостей реагуючих речовин. Було встановлено, що CCl_4 є

нерозчинним реагентом у водному розчині та розчині натрій гідроксиду. Тетрахлорометан є ліофобним розчином по відношенню до води та солей з іонним типом зв'язку, що узгоджується з літературними даними. При змішуванні CCl_4 з водним розчином натрій гідроксиду, краплі CCl_4 намагаються зайняти положення кулі і не розпливаються по поверхні скляної посудини. Ліофобністю CCl_4 до солей з іонним типом зв'язків, в тому числі і до $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ можна пояснити низьку хлоруючу здатність CCl_4 в рідкому стані. Згідно з термодинамічними розрахунками вже за звичайних умов розклад $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ тетрачлорометаном може відбуватись досить ефективно. Враховуючи ці особливості фізико-хімічних властивостей реагуючих компонентів дійшли висновку, що розклад $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ може ефективно відбуватись при зміні агрегатного стану CCl_4 шляхом переведення його в газоподібний стан.

Отже, гідроліз CCl_4 у водному середовищі практично не відбувається, а нейтралізація NaOH та утворення кислого середовища в поглинальних склянках може відбуватись за рахунок утворення фосфор(V) оксохлориду. Враховуючи ці особливості процесу, кінетичні параметри визначали, в основному, за рахунок витрати 0,1N NaOH на титрування кислих продуктів, що містяться в розчинах поглинальних склянок.

3.7.1. Вплив температури на відгонку фосфору при взаємодії $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ з CCl_4 . В якості вихідного температурного режиму розкладу $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ була вибрана температура навколишнього середовища – 298 К. При такій температурі нами проведено попередню перевірку ймовірності розкладу $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ тетрачлорометаном. Для цього наважку фосфату масою 4 г поміщали в мірну колбу на 250 мл, куди додавали 3,8 мл CCl_4 . Вміст витримували годину, потім дистильованою водою доводилось до мітки. В аліквотних частинах розчину нами не виявлено можливого обміну $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ з CCl_4 . Середовище в розчині практично залишалось нейтральним. У зв'язку з цим дослідження проводили при температурах 623 ÷ 873 К. У цьому режимі початкові і кінцеві леткі продукти знаходяться в газоподібному стані і можуть легко виноситись з

реакційної зони. Результати досліджень наведено на рис 3.10. Як видно з одержаних даних, швидкість процесу є досить високою вже при 623 К.

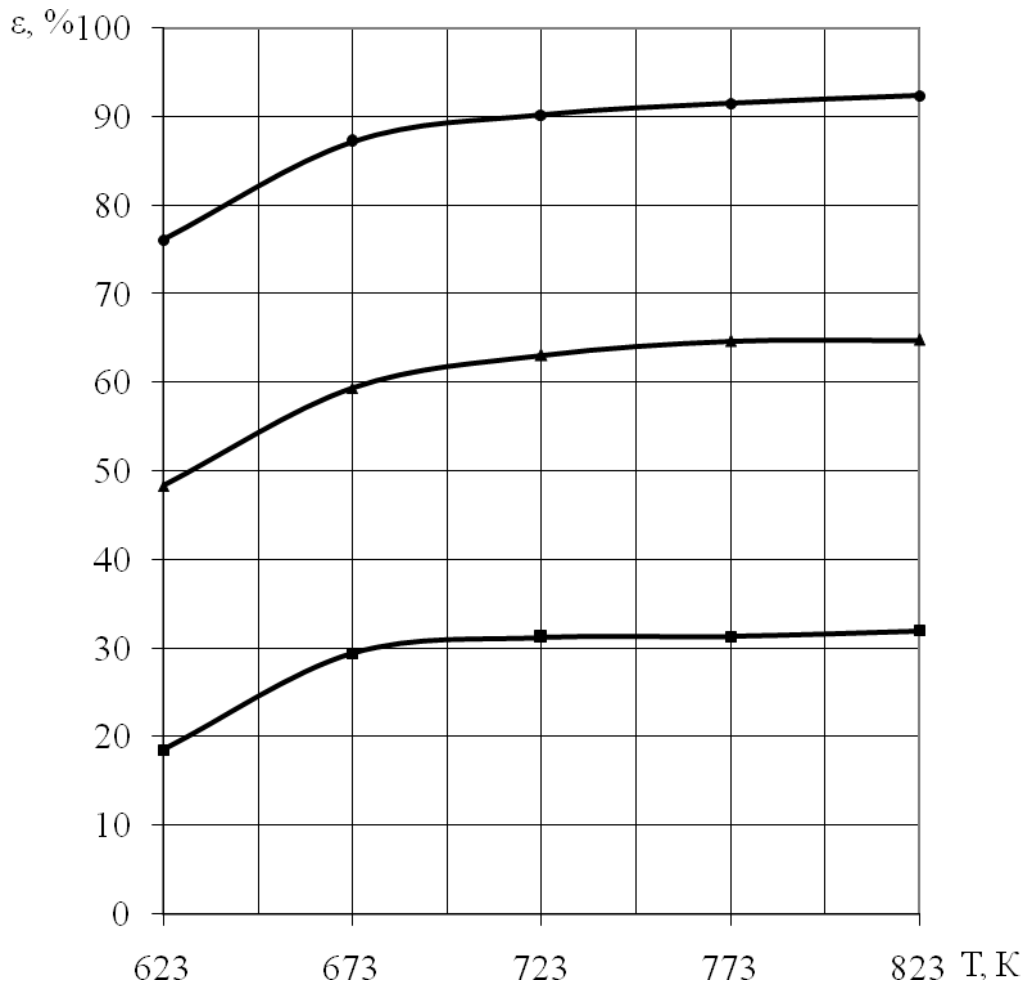


Рис. 3.10. Вплив температури на ступінь відгонки фосфору із $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ при взаємодії $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ з CCl_4 : ■ – 20 хв., ▲ – 40 хв., ● – 60 хв.

З підвищенням температури ступінь перетворення кальцію фосфату дещо зростає. Однак в інтервалі температур $723 \div 773$ К значного приросту ступеня перетворення практично не спостерігається. Для визначення кінцевого результату ступеня відгонки фосфору проводили аналіз залишків сконденсованих продуктів в холодному кінці реактора і в системі. Для цього проводилось промивання реактора і системи дистильованою водою.

Сконденсований продукт розчинявся і розчин переносився в мірну колбу на 250 мл і аналізувався. Ступінь перетворення кальцію фосфату наведено в таблиці 3.2.

**Вплив температури на сумарну ступінь відгонки фосфору при взаємодії
Ca₃(PO₄)₂ і CCl₄ (наважка фосфату 4 г, V_{CCl₄} = 3,75 мл)**

Температура, К	ε, % за період, хв			Сконденсованого, %	Всього, %
	20	40	60		
623	18,3	48,3	76,6	23,0	99,6
673	29,6	62,0	91,1	8,6	99,7
773	30,4	63,2	91,2	8,3	99,5
823	31,0	63,7	91,5	8,2	99,7

Як показали одержані результати досліджень, збільшений ступінь відгонки фосфору при підвищенні температури від 673 до 823 К практично не спостерігається. В цьому проміжку температур за одну годину практично весь фосфор трикальційфосфату переганяється із сконденсованого Ca₃(PO₄)₂ в газову фазу у вигляді POCl₃. Для зменшення конденсації хлорангідридів в холодному кінці реактора наступні серії дослідів нами проводились в інтервалі температур 673 ÷ 823 К.

3.7.2. Вплив витрати тетрахлорометану на розклад Ca₃(PO₄)₂. Витрату тетрахлорометану змінювали в межах відповідно до протікання можливих реакцій 2.44, 2.59, 2.60.

На 4-х граміву наважку Ca₃(PO₄)₂, для відповідних схем, витрата CCl₄ за стехіометричною нормою становить відповідно 2,5 мл, 3,18 і 3,75 мл. В цих межах витрати досліджували зміну відгонки фосфору з фосфату від витрати CCl₄. Результати впливу витрати CCl₄ на ступінь відгонки фосфору з Ca₃(PO₄)₂ наведено в таблиці 3.3. З аналізу одержаних результатів видно, що витрата CCl₄ суттєво впливає на ступінь відгонки фосфору із Ca₃(PO₄)₂. При цьому спостерігається практично лінійна залежність в часі. Це вказує на те, що вихід фосфору є пропорційним витраті CCl₄. Порівнюючи одержані результати

досліджень можна зробити висновок, що згідно схем реакцій 2.44 і 2.59 витрата CCl_4 є недостатньою для повної відгонки фосфору. Отже, в кінцевому продукті утворення CaCO_3 є малоімовірним.

Таблиця 3.3

**Вплив витрати CCl_4 на ступінь відгонки фосфору з $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($T = 773\text{K}$,
 $V_{\text{CO}_2} = 35$ мл/хв)**

№ дослідю	Наважка фосфату, г	Витрата CCl_4 , мл (газоподібний стан)	ε, (%) відгонки фосфору в проміжках часу, хв			Сумарна ε, (%) з врахуванням сконденсованого в газоходах
			0-20	20-40	40-60	
1	4	2,50 (364)	19,2	30,8	60,4	66,5
2	4	3,18 (462)	23,8	50,1	72,7	79,5
3	4	3,75 (545)	30,4	63,2	91,2	99,5

При витраті CCl_4 , згідно схеми реакції 2.60 нами досягнуто практично повну відгонку фосфору. З врахуванням сконденсованого продукту в холодному кінці реактора і в газопроводі ступінь відгонки фосфору склав 99,5%. Проведено дослідження твердофазних продуктів, в твердих залишках практично відсутній фосфор. Одержані продукти розчиняються у воді повністю, а при зберіганні на повітрі розпливаються. Це вказує, що кінцевим твердофазним продуктом взаємодії $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ з CCl_4 є утворення кальцій хлориду, що підтверджено також і аналітичним шляхом. Встановлено, що при надлишку CCl_4 (більше стехіометричної норми) відбувається руйнування діафрагми. Діафрагма виготовлена з вогнетривкої глини, а в якості наповнювача використовувався Al_2O_3 . В результаті проведеного дослідю було встановлено, що матеріал діафрагми (Al_2O_3 і алюмосилікати) теж розкладаються тетрахлорометаном (поверхня діафрагми втрачає міцність, стає рихлою). В продуктах міститься хлорид аніон. За рахунок взаємодії надлишку

CCl_4 з алюмосилікатами нами одержано збільшення виходу кислих газів (дослід 4). Це підтверджує надзвичайно високу реакційну здатність газоподібного тетрахлорометану, що може бути використано на практиці для проведення процесів хлорування.

3.7.3. Вплив тривалості процесу на ступінь відгонки фосфору із $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Дослідження тривалості процесу на ступінь відгонки фосфору із трикальційфосфату проводили при температурах 623, 673, 773 і 873 К. Витрата тетрахлорометану бралась відповідно стехіометрії рівняння 2.44. На рис 3.11. наведена залежність зміни ступеня перетворення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ від тривалості

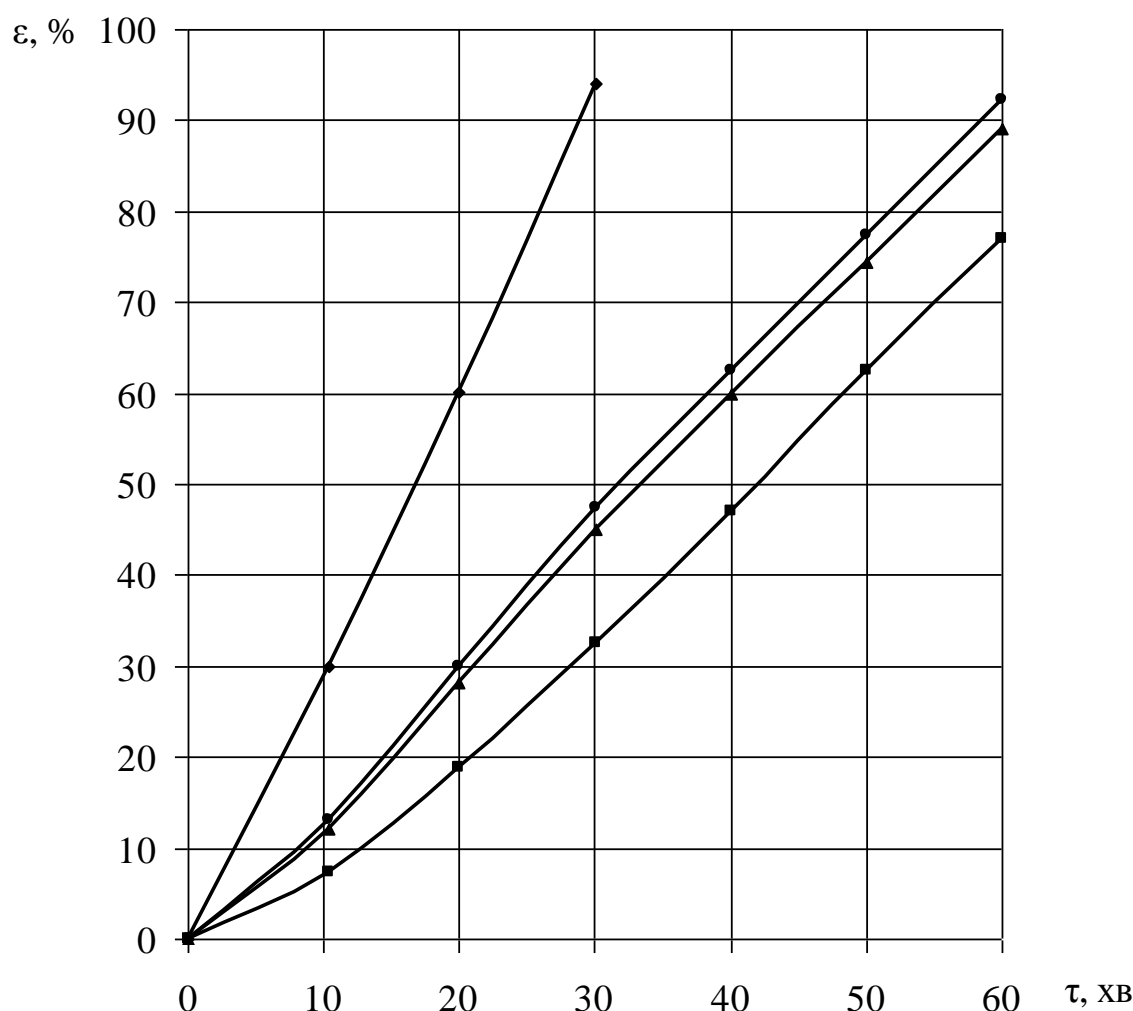


Рис 3.11. Вплив тривалості процесу на ступінь відгонки фосфору. Витрата CCl_4 3,75 мл/год, наважка фосфату 4 г при температурах: ■ – 623 К, ▲ – 673 К, ● – 773 К, ◆ – 673 К і витраті CCl_4 – 7,5 мл/год

процесу при різних витратах CCl_4 . Як видно з одержаних результатів при тривалості процесу до 60 хвилин спостерігається лінійна залежність ступеня відгонки фосфору від тривалості процесу. Така зміна можлива тільки при завершенні хімічного перетворення. Для дослідів 1 і 2 повна відгонка фосфору неможлива із-за недостачі самого реагенту – тетрахлорометану. При його надлишку процес відгонки фосфору відбувається до кінця. Це спостерігається по характеру залежностей кривих (1 – 3). Збільшення витрати CCl_4 в 2 рази (крива 4) не змінює характер залежностей, а змінює лише тривалість протікання процесу. При збільшенні витрати CCl_4 у 2 рази повна відгонка фосфору досягається у 2 рази швидше. Лінійна залежність відгонки фосфору від часу, яка пропорційна витраті CCl_4 , вказує на дифузійну область протікання процесу. Розклад $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ тетрахлорометаном зводиться до реакції обміну між сіллю і хлорангідридом. Одержані результати вказують на те, що швидкість цього перетворення лімітується подачею CCl_4 .

3.8. Дослідження відгонки фосфору карбон(IV) оксохлоридом

Згідно існуючої технології одержання фосфору електротермічним методом для відновлення фосфору використовується високоякісний кокс. Окислення вуглецю в коксі відбувається з одержанням карбон(II) оксиду. Відхідні газы містять переважно CO , домішки парів фосфору, фосфіну, дифосфіну. Такі відходи є вибухонебезпечними і, щоб уникнути екологічних катастроф, газові відходи спалюють на факелах. Використовуючи карбон(II) оксид, як вторинний відновник, в технології електротермії можна зменшити витрату коксу в 2 рази і покращити екологічну ситуацію на фосфорних заводах. Ми провели дослідження по використанню карбон(II) оксиду для відгонки фосфору. Карбон(II) оксид нами використано для одержання карбон(IV) оксохлориду – фосгену.

Дослідження відгонки фосфору із $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ з використанням фосгену проводили за аналогічною методикою, як і розклад $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

тетрахлорометаном. Для подачі карбон(IV) оксохлориду використовували його синтез з CO і хлору. Карбон(II) оксид із апарата Кіппа проходив через хлоркальцієву трубку, реометр і поступав в змішувач з хлором. Хлор для синтезу фосгену отримували в апараті Кіппа шляхом приливання концентрованої хлоридної кислоти в сульфатнокислотний розчин KMnO_4 . Перед діафрагмою з фосфатом в реактор загрузали активоване вугілля (в якості каталізатора).

3.8.1. Вплив температури на відгонку фосфору із $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ карбон(IV) оксохлоридом. Дослідження відгонки фосфору із $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ карбон(IV) оксохлоридом проводили в інтервалі температур $623 \div 873$ К. Наважка фосфату в дослідах складала 4 г. Витрата CO і Cl_2 була рівною 30 мл/хв. Тривалість дослідів 60 хвилин. Витрата синтезованого COCl_2 становила 105% від стехіометрично необхідної кількостей. Результати проведених досліджень рис. 3.12 свідчать що, з підвищенням температури до 773 К спостерігається майже повна ступінь відгонки. З підвищенням температури до 823 К ступінь відгонки фосфору зменшується і при 873 К тільки 64% P_2O_5 переганяється у газову фазу (без врахування втрат сконденсованих продуктів в холодному кінці реактора $\approx 5 - 10\%$). Таку залежність впливу температури на ступінь відгонки фосфору можна пояснити термічними властивостями самого карбон(IV) оксохлориду. Так при звичайних температурах карбон(II) оксид ефективно окисляється хлором з одержанням карбон(IV) оксохлориду. З підвищенням температури енергія Гіббса цього процесу зростає. При температурі $800 \div 810$ К настає рівновага, і вище цієї температури COCl_2 існувати не може із-за зміщення рівноваги в сторону його розкладу. Цим можна пояснити зменшення ступеня відгонки фосфору з підвищенням температури вище 823 К. При цій температурі ступінь відгонки фосфору складав 83,7%, що на 10% менше ніж при 773 К. З підвищенням температури до 873 К ступінь відгонки фосфору зменшується ще на 20%. Очевидно при цьому змінюється механізм хімічних перетворень. Якщо фосген з $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ може вступати в реакцію обміну, як напівхлорангідрид при

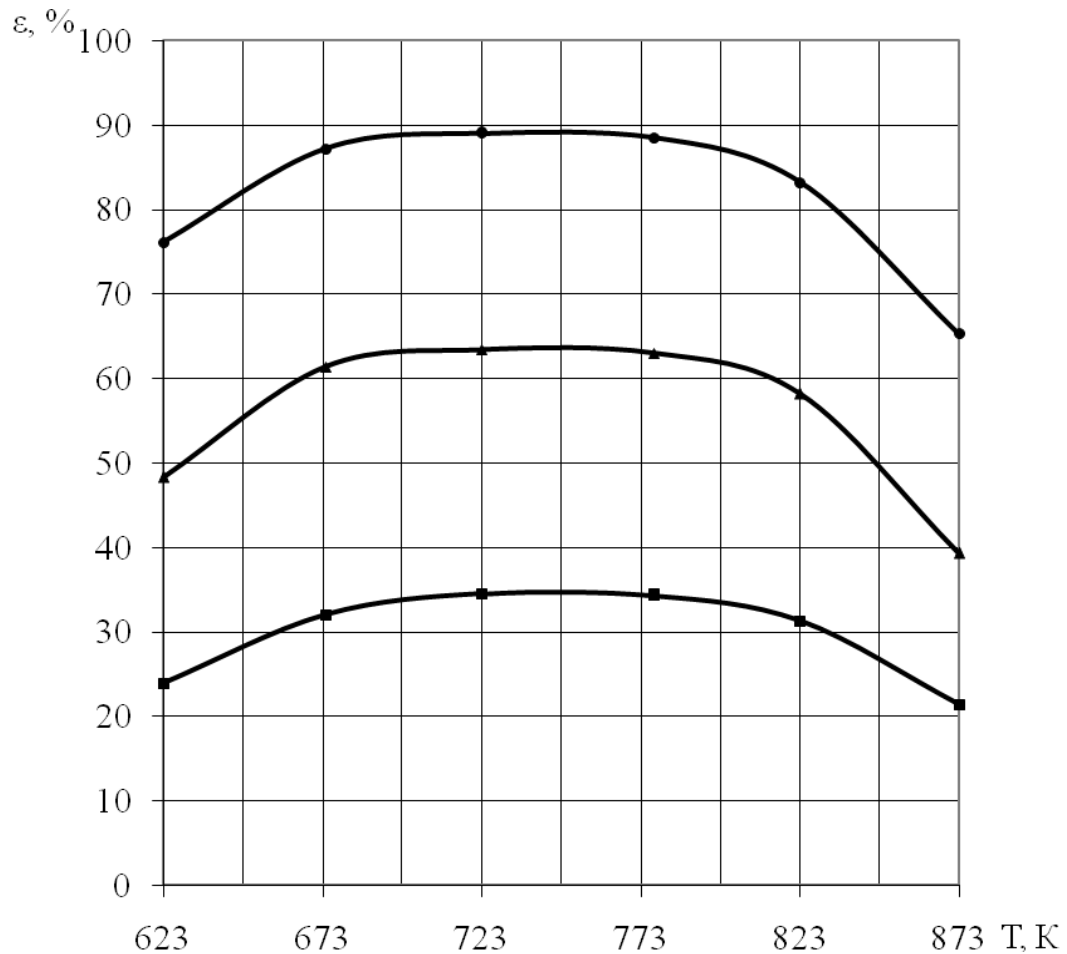


Рис. 3.12. Вплив температури на ступінь відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ карбон(IV) оксохлоридом (наважка $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – 4 г; витрата CO і Cl_2 – 30 мл/хв., за час: ■ – 20 хв; ● – 40 хв; ▲ – 60 хв)

низьких температурах, то з підвищенням температури відгонка фосфору стає можливою за рахунок протікання відновлення фосфату карбон(II) оксидом і окислення відновленого фосфору хлором. Цей процес є затрудненим оскільки відновні властивості карбон(II) оксиду є недостатніми для відновлення фосфору. Відновна активність CO при температурах вище 873К набагато менша відновної активності метану та вуглецю [37].

Таким чином, зменшення швидкості відгонки фосфору пов'язане із зміною механізму. До 773 К відгонка фосфору відбувається за рахунок обміну між трикальційфосфатом і карбон(IV) оксохлоридом. Вище 773 К

розпочинається дисоціація COCl_2 і відгонка фосфору відбувається ще за рахунок відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ карбон(II) оксидом.

3.8.2. Вплив тривалості процесу на відгонку фосфору карбон(IV) оксохлоридом. На рис 3.13. наведені результати досліджень впливу тривалості процесу на ступінь відгонки фосфору. Як показали одержані результати, при

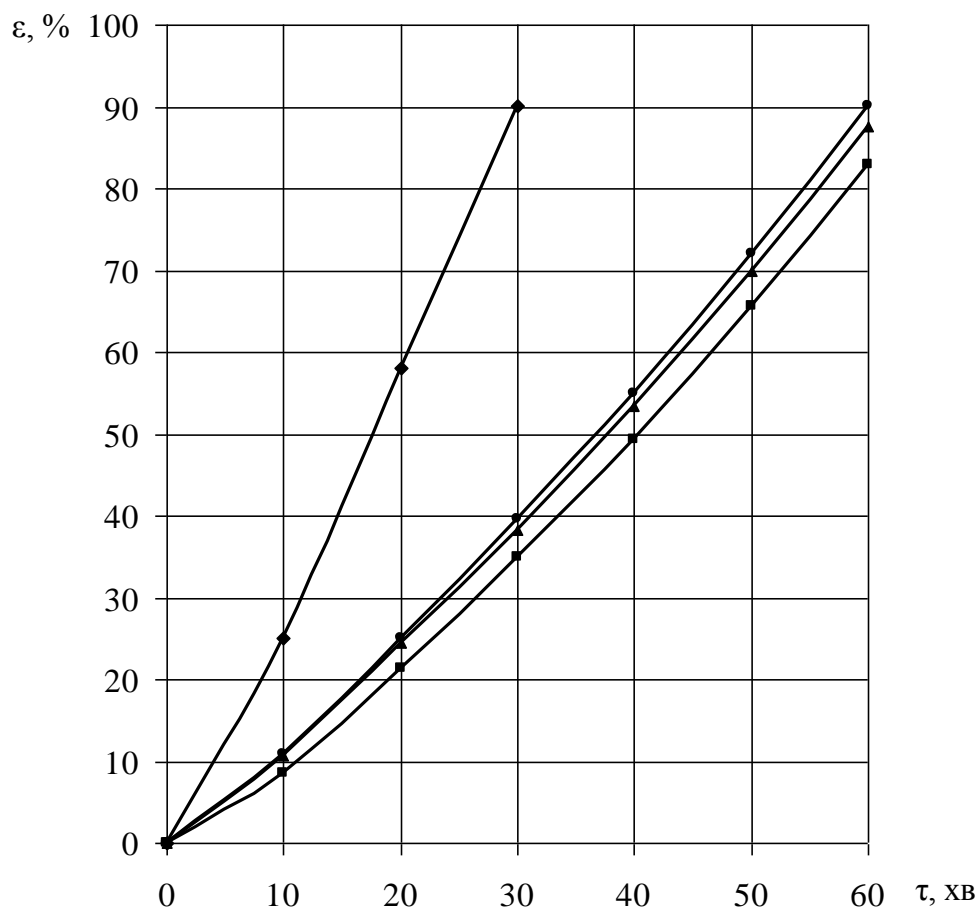


Рис. 3.13. Вплив тривалості процесу на відгонку фосфору із $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ карбон(IV) оксохлоридом ($V_{\text{CO}} = 30$ мл/хв., $V_{\text{Cl}_2} = 30$ мл/хв., навантаження кальцій фосфату 4 г криві (■, ●, ▲); крива ◆ – 2 г) при температурах, (К): ■ – 623, ▲ – 673, ●, ◆ – 723

відгонці фосфору COCl_2 , як і при відгонці фосфору тетрахлометаном спостерігається практично прямолінійне збільшення ступеня відгонки фосфору в часі. Так, протягом 60 хвилин за температури 623 ÷ 673 К досягається практично повна відгонка фосфору. З врахуванням часткової конденсації

фосфор(V) оксохлориду в холодній частині реактора (8 – 12%) вихід фосфору складає 89 – 99%. При зменшенні наважки у 2 рази при одній і тій витраті CO і Cl₂ практично повна ступінь відгонки досягається за 30 хв. При цьому характер залежності не змінюється. Ступінь відгонки фосфору прямопропорційний витраті хлорангідриду.

3.9. Відгонка фосфору із Незвиського фосфориту тетрахлорометаном

У процесі термообробки Незвиського фосфориту виділяється карбон(IV) оксид і суттєво змінюється співвідношення між оксидами основного і кислотного характеру (таблиця 3.4).

Таблиця 3.4

Мольне співвідношення оксидів кислотного і основного характеру в Незвиському фосфориті

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

Як видно із результатів розрахунку мольного співвідношення оксидів кислотного і основного характеру, в Незвиському фосфориті еквівалентні частки кислотних оксидів складають 0,316 еквівалентів і основних - 0,684 еквівалентів, що на 0,368 г еквівалентів більше ніж кислотних оксидів. Збільшення вмісту оксидів основного характеру вимагатиме і збільшення витрати хлорангідридів при їх розкладі. Тому для зменшення витрати хлорангідридів прожарений Незвиський фосфорит ми попередньо обробляли хлоридною кислотою (у відповідному співвідношенні). При цьому відбувалось

зв'язування вільних оксидів основного характеру у хлоридні солі. Оброблений хлоридною кислотою фосфорит піддавався повторному прожарюванню при 873 К для усунення парів води протягом 2-х годин. Досліджували вплив температури і тривалості процесу на ступінь відгонки фосфору із Незвиського фосфориту з використанням тетрахлорометану.

3.9.1. Вплив температури на вилучення фосфору тетрахлорометаном із Незвиського фосфориту. Дослідження проводили за попередньою методикою, як і розклад чистого трикальційфосфату. Для досліджень використовували наважку прожареного фосфориту масою 4 г. На таку наважку для повної відгонки фосфору через реакційну зону необхідно пропускати (з врахуванням, що оксиди основного та амфотерного характеру вже зв'язані в хлоридні солі), 4,621 г CCl_4 або $V_{\text{CCl}_4} = 2,912$ мл.

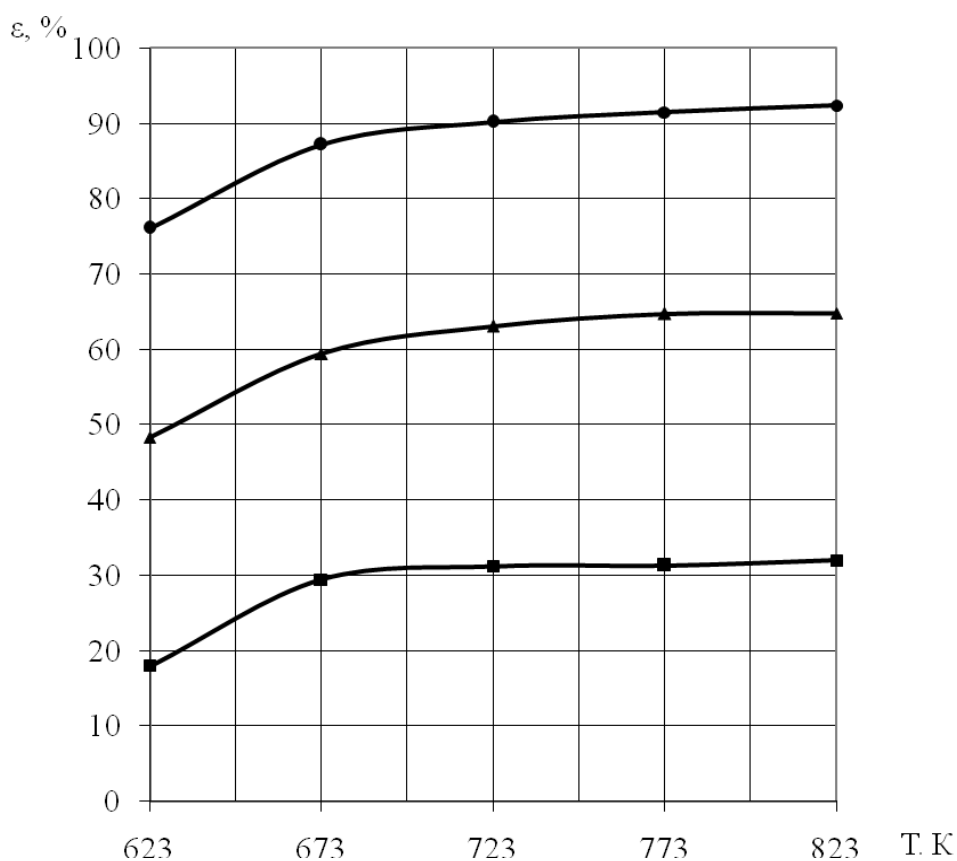


Рис. 3.14. Вплив температури на ступінь відгонки фосфору тетрахлорометаном із Незвиського фосфориту (витрата CCl_4 - 2,9 мл, наважка фосфориту 4 г): ■ – 20 хв., ▲ – 40 хв., ● – 60 хв

Цього об'єму CCl_4 повинно бути достатньо для повного розкладу $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і наявного кальцій силікату з одержанням кальцій хлориду та силіцій(IV)оксиду. Дослідження проводили в інтервалі температур 623 – 823К. При нижчих температурах спостерігається збільшення конденсації продуктів. Як показали результати досліджень (рис 3.14), характер зміни ступеня перетворення Незвиського фосфориту є ідентичним, як і для чистого $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. З підвищенням температури від 623 до 673 К спостерігається незначне підвищення ступеня відгонки фосфору. При 673 – 723 К досягається практично повне перетворення фосфориту [125].

3.9.2. Вплив тривалості процесу на ступінь вилучення фосфору з Незвиського фосфориту. Як видно з рис. 3.15 характер залежностей ступеня

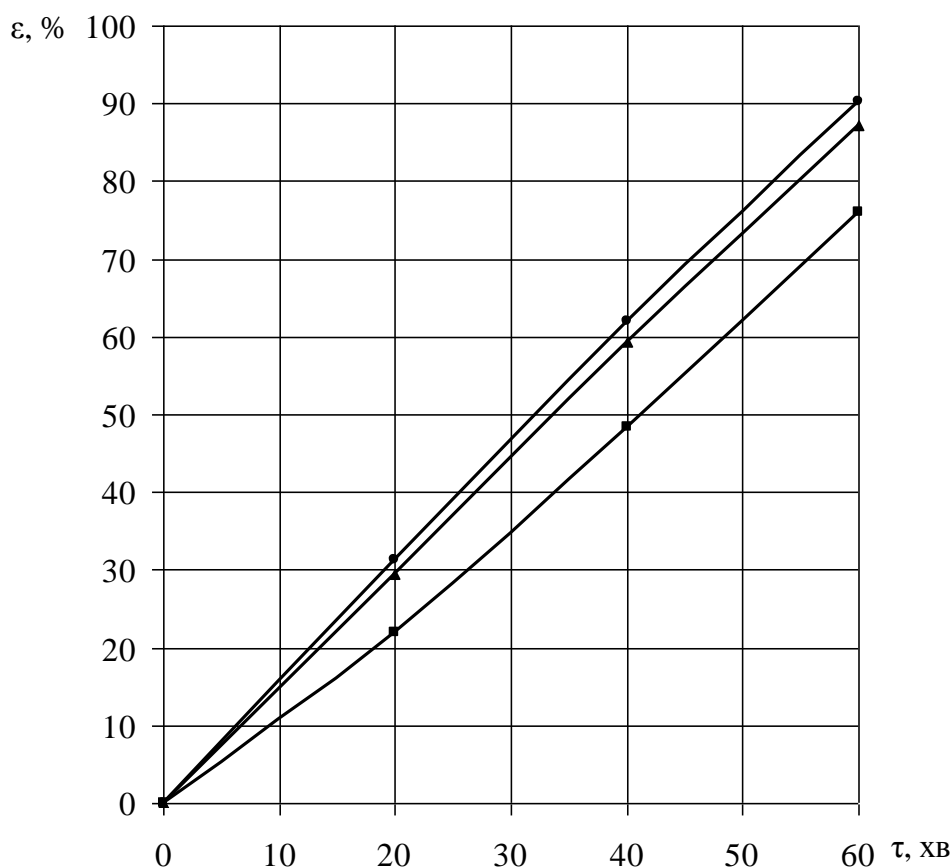


Рис 3.15. Вплив тривалості процесу на ступінь відгонки фосфору з Незвиського фосфориту тетрахлорометаном при різних температурах (К): ■ – 623, ▲ – 673, ● – 723

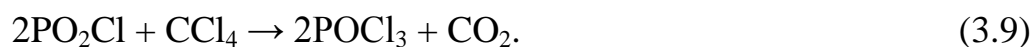
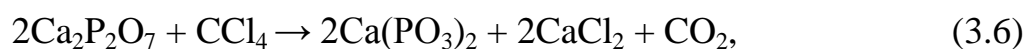
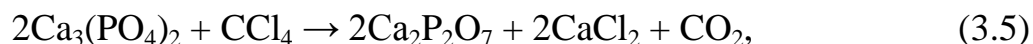
відгонки фосфору із Незвиського фосфориту при температурах 623, 673 і 723 К в часі є ідентичним. За рівні проміжки часу відганяються однакові кількості фосфору. При 723 К за 60 хв. нами досягнуто ступінь перетворення Незвиського фосфориту вище 90%. Різниця в ступенях відновлення за 60 хвилин визначається різницею в конденсації продуктів в холодному кінці реактора, яка при 623 К є найбільшою і знаходиться в межах $8 \div 9\%$ від поглинутого в поглиначах.

3.10. Механізм відгонки фосфору із трикальційфосфату хлорангідами карбону

Як показали результати досліджень, наведені в попередніх розділах, відгонка фосфору із фосфатної сировини хлорангідами карбону є можливою в температурному інтервалі $573 \div 973$ К. При нижчих температурах процес проводити недоцільно внаслідок можливої конденсації в твердофазних продуктах реагентів та утворених продуктів.

Хлорагідири карбону є стійкими до температури $873 \div 973$ К, а при вищих температурах хлорангідири карбону розкладаються з виділенням хлору і сполук з проміжними ступенями окислення карбону. Такий процес переходить з обмінного до окисно-відновного. При наявності сполук карбону з нижчими ступенями, останній необхідно окисляти фосфатом до ступеня окислення (+2) чи (+4). Цей процес протікає досить важко і на таке окислення необхідно витратити значну кількість енергії. Відгонка відновленого фосфору через шар твердофазних продуктів буде затрудненою внаслідок можливої взаємодії фосфору з оксидами основного характеру. Проходження такого процесу буде лімітуватись внутрішньодифузійними процесами. В інтервалі температур 573 - 973 К хлорангідири карбону знаходяться в газоподібному стані, процес зводиться до реакції обміну між трикальційфосфатом і хлорангідридом карбону.

Механізм хлоруючої дії CCl_4 і COCl_2 є складним. Вивчені сумарні схеми процесів не можуть бути використані для кінцевої їх оцінки. При хлоруванні солевих систем хлорангідами карбону у першу чергу будуть утворюватись хлориди лужних та лужноземельних металів, що підтверджується дослідженнями стадійної відгонки фосфору із кальцію ортофосфату. Механізм цього перетворення характеризується наступними рівняннями:



Всі наведені сумарні реакції є можливими і відбуваються з високим екзоэффектом. Крім наведених схем реакцій можливих перетворень кальцію фосфату проходять 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 складні перетворення відбуваються при хлоруванні трикальційфосфату хлорангідами карбону. Із наведених схем, які можуть мати місце з перетвореннями хлорангідридів, було розглянуто далеко не всі можливі перетворення. Хлорування $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ хлорангідами карбону може відбуватись з утворенням похідних хлору і карбону, а також атомарного хлору та різного типу радикалів. Процес зводиться до ланцюгового типу. Наведені результати механізму відгонки фосфору хлорангідами карбону є складним, однак перспективними і потребують подальших значних зусиль в його дослідженні.

3.11. Кінетичний аналіз відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і його суміші з CaCO_3

Відновлення фосфатів металів відноситься до складних хімічних процесів, які проходять через ряд стадій: адсорбція газових відновників, хімічний акт, що полягає у розриві зв'язків, руйнуванні кристалічної структури і утворенні решітки твердих продуктів, десорбція, дифузія, теплопередача та інші. Кінетика таких процесів може описуватись відповідними рівняннями в залежності від дисперсності речовин [126], тиску газових продуктів [127, 128], наявності твердофазних добавок та інших факторів [129]. Швидкість процесу взаємодії залежить від ряду факторів і може лімітуватися хімічною реакцією, зовнішньою або внутрішньою дифузією [130-132].

В таблицях 3.5, 3.6 наведені результати впливу температури та тривалості процесу на ступінь відновлення метаном чистого $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і його суміші з CaCO_3 в співвідношенні 1:1 при температурах 1473, 1523 і 1573К.

Таблиця 3.5

Вплив температури та тривалості процесу на ступінь відновлення метаном чистого $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Т, К	Тривалість дослідів, хв						
		20	40	60	80	100	120
1573	ε, %	18,3	25,9	31,5	36,9	41,2	44,9
1523	ε, %	8,1	11,4	14,0	16,1	18,0	19,8
1473	ε, %	3,7	5,3	6,5	7,5	8,6	9,3

Таблиця 3.6

Вплив температури та тривалості процесу на ступінь відновлення метаном шихти $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCO}_3$

Т, К	Тривалість дослідів, хв						
		20	40	60	80	100	120
1573	ε, %	9,4	13,2	16,2	18,8	21,0	23,1
1523	ε, %	4,3	6,1	7,5	8,5	9,4	10,4

Для опису кінетичної моделі процесу взаємодії трикальційфосфату з метаном використано рівняння Ерофєєва-Колмогорова [132]:

$$\varepsilon = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (3.10)$$

де ε – ступінь перетворення, K – константа швидкості, t – час, n – кінетичний параметр.

У логарифмічному вигляді рівняння (3.10) має вигляд:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = n \ln t + \ln K. \quad (3.11)$$

На рис. 3.16, 3.17 зображена зміна ступеня відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і шихти $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCO}_3$ з часом в координатах $\ln[-\ln(1 - \alpha)] - \ln t$ за температур 1473, 1523, 1573К.

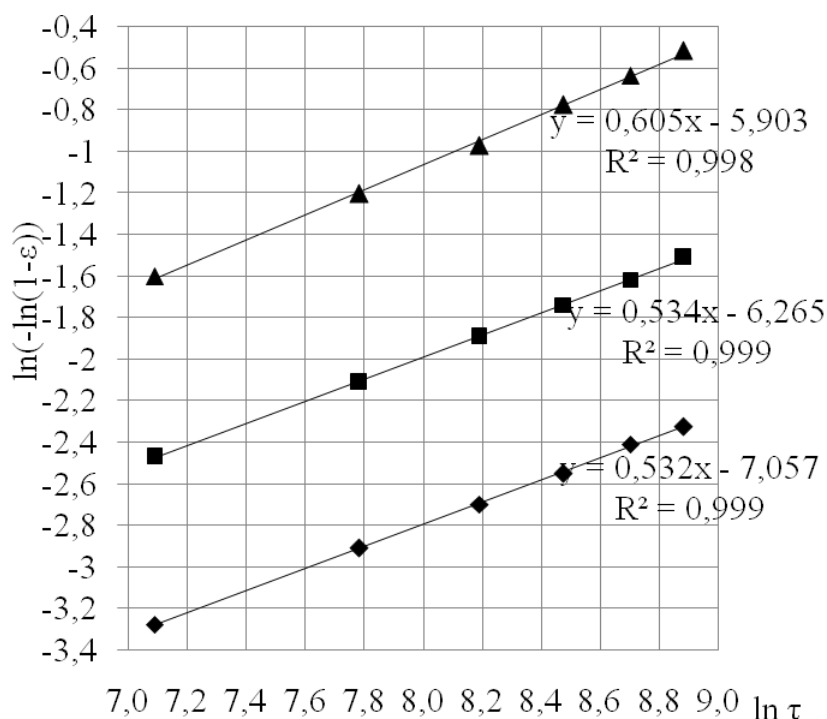


Рис. 3.16. Лінеаризація зміни ступеня відновлення трикальційфосфату метаном з часом в логарифмічних координатах за температур: ◆ – 1473 К; ■ – 1523 К; ▲ – 1573 К.

Якщо відомі ступені розкладу $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ за різні проміжки часу, то у випадку правильності вибраного механізму, на основі якого виведено рівняння

Єрофєєва, дослідні точки на графіку в логарифмічних координатах повинні розміститися на прямих лініях.

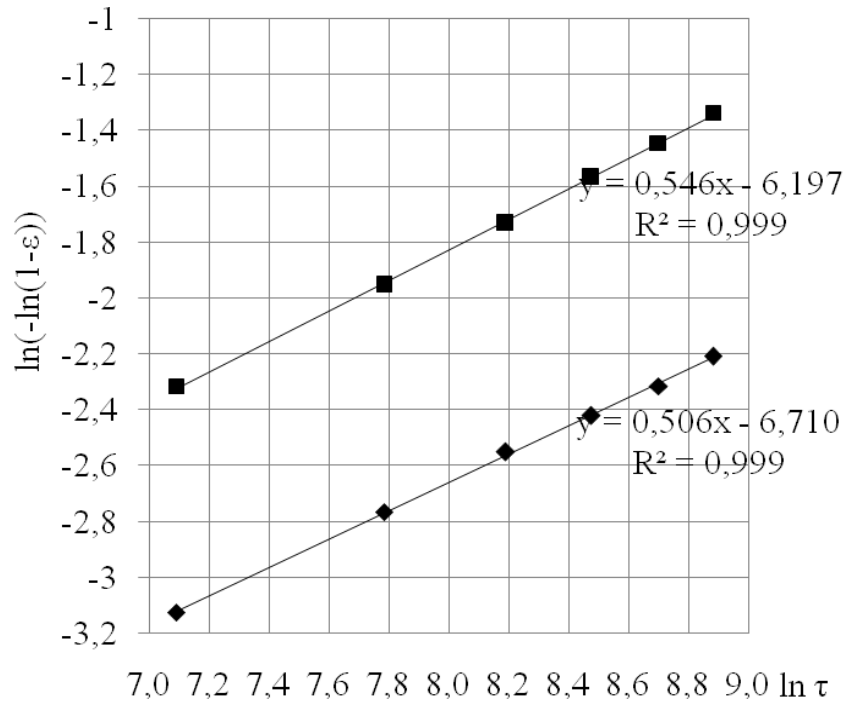


Рис. 3.17. Лінеаризація зміни ступеня відновлення шихти $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCO}_3$ метаном з часом в логарифмічних координатах за температури: \blacklozenge – 1523 К; \blacksquare – 1573 К.

Експериментальні дані задовільно описуються лінійною функцією в координатах, що дає підставу використання рівняння для опису кінетичної моделі процесу. Параметр n , обчислений з нахилу прямих (тангенс кута) дозволяє визначити лімітуючу стадію відновного процесу, а величина відрізка на осі ординат (при $\ln \tau = 0$) дає значення $\ln k$ (таблиця 3.7).

Таблиця 3.7

T, K	$k \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$	$\ln k$	n
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$			
1573	2,74	-5,9	0,603
1523	1,93	-6,25	0,535
1473	0,868	-7,05	0,490
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCO}_3$			
1573	2,03	-6,24	0,546
1523	1,23	-6,73	0,511

Знайдені значення енергії активації та кінетичного параметру n при відновленні $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ у відсутності добавок в інтервалі температур 1523 – 1573 К становить 139,5 кДж/моль, $n = 0,53 - 0,60$, а при відновленні шихти $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCO}_3$ у тому ж температурному інтервалі $E_a = 199,5$ кДж/моль, $n = 0,51 - 0,54$. Великі значення енергії активації та малі значення кінетичного параметру ($n < 1$) при даних умовах свідчать про те, що відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ із його сумішей з CaCO_3 перебігає у дифузійній області.

Таким чином, можна стверджувати, що відновлення чистого $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і його сумішей з кальцій карбонатом відбувається у дифузійній області. Який з дифузійних факторів зовнішній чи внутрішній, є лімітуючим, з наведеного аналізу визначити складно через відсутність часу перебігу цього процесу до повного відновлення. У процесі відгонки відновлений фосфор повинен проходити через утворену плівку кальцій оксиду – і як наслідок дифузійний масоперенос відновленого фосфору через кальцій оксид. Отже, відновити $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в присутності добавок CaCO_3 практично неможливо. У присутності добавок CaCO_3 ступінь відновлення фосфору зменшується, і при досягненні співвідношення $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 6 : 1$, процес практично припиняється. Сповільнення відновного процесу можна пояснити такими основними причинами: наявність кальцій оксиду у відновному середовищі спричиняє опір відгонки фосфору з одного боку, а з другого боку наявність вивільненого кальцій оксиду може сприяти утворенню висококоординованих кальцій фосфатів, що підвищує термічну стійкість системи і сповільнює окисну спроможність фосфат іону (P^{+5}).

3.12. Кінетичний аналіз розкладу $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ тетрахлорометаном

Для кінетичного аналізу експериментальних розкладу $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ тетрахлорометаном використовували рівняння Грея-Ведінгтона (стискаючої сфери):

$$F(\varepsilon) = 1 - (1 - \varepsilon)^{1/3} = kt \quad (3.12)$$

де ε – ступінь перетворення, k – константа швидкості, t – час.

В таблиці 3.8 і рис. 3.18. наведені результати впливу температури та тривалості процесу на ступінь розкладу Незвиського фосфориту при температурах 623, 673, 723 К.

Таблиця 3.8

Вплив температури та тривалості процесу на ступінь розкладу тетрахлорометаном Незвиського фосфориту

Т, К	Тривалість дослідів, хв						
		10	20	30	40	50	60
623	ε, %	11,2	22,5	35,4	48,7	62,2	76,3
673	ε, %	15,4	29,3	45,1	59,5	74,3	86,5
723	ε, %	16,1	31,7	47,3	62,5	76,2	91,4

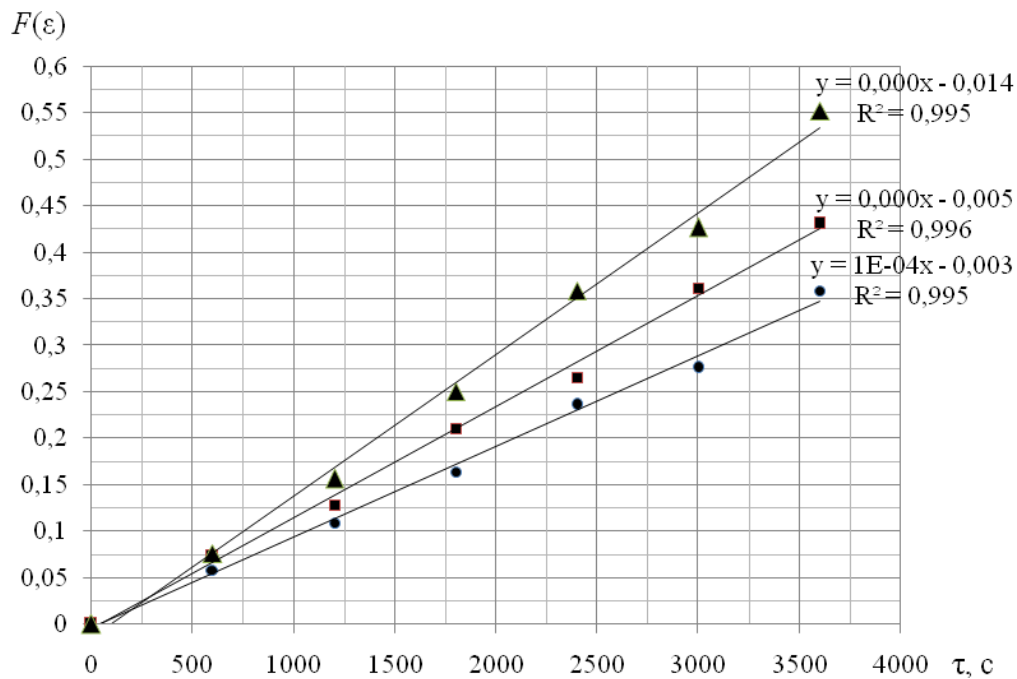


Рис. 3.18. Лінеаризація за рівнянням Грея-Ведінгтона розкладу Незвиського фосфориту тетрахлорометаном при температурах, К: ■ – 623, ▲ – 673, ● – 723.

За методом найменших квадратів розраховували константи швидкостей при різних температурах :

Т, К	623	648	673	698	723
ln k	-9,23	-9,11	-8,97	-8,85	-8,75
$k \cdot 10^4, c^{-1}$	0,975	1,117	1,26	1,416	1,573

Залежність константи швидкості процесу розкладу від температури описується рівнянням Арреніуса. В логарифмічній формі це рівняння можна записати:

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A. \quad (3.13)$$

Одним із критеріїв, що вказує на зміну області протікання процесу є залежність $\ln k - 1/T$. Побудована залежність константи швидкості реакції розкладу трикальційфосфату від температури в координатах $1/T - \ln k$ дозволяє визначити енергію активації по тангенсу кута нахилу прямої рис. 3.19.

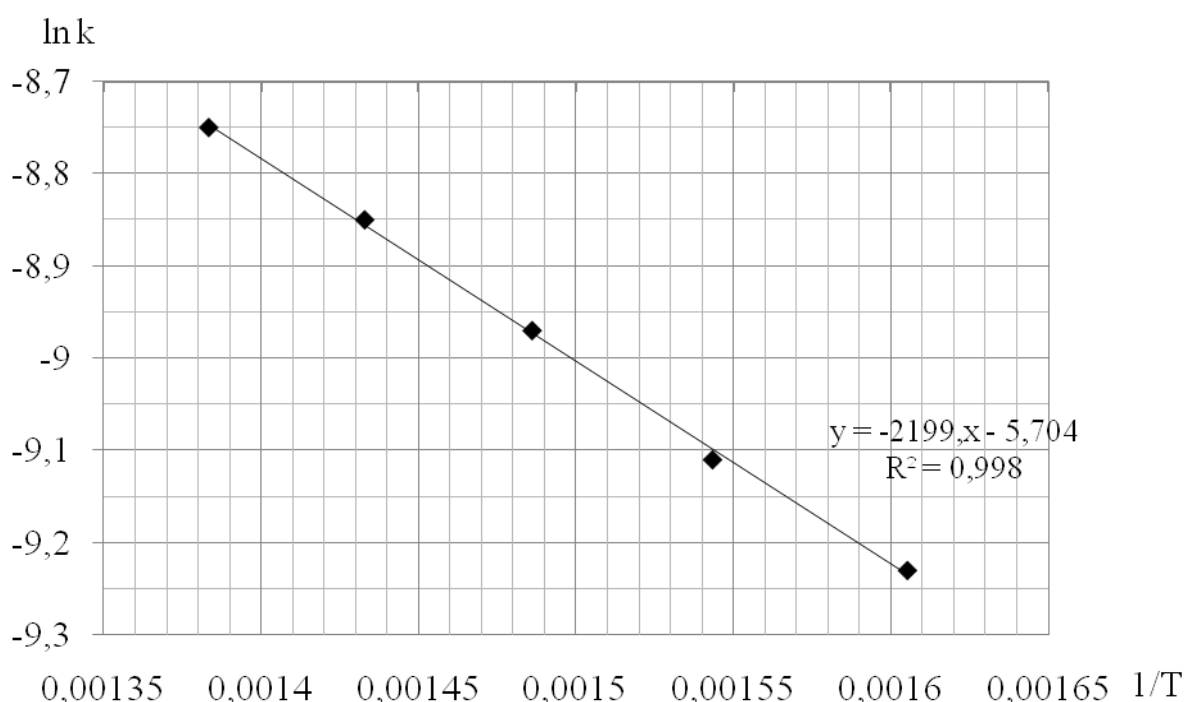


Рис. 3.19. Залежність логарифму константи швидкості реакції розкладу $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ від $1/T$

Лінійна залежність відгонки фосфору із $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ та значення енергії активації ($E_a=17,67$ кДж/моль в інтервалі 623 – 673К та $E_a=17,40$ кДж/моль в інтервалі 673 – 723 К) свідчать що це зовнішньодифузійна область протікання процесу, швидкість якої лімітується дифузією тетрахлорометану та може бути збільшена при зміні гідродинамічного режиму.

Висновки до розділу 3

1. При відновленні природних фосфатів з домішками кальцій карбонату природним газом при температурі $1373 \div 1573$ К повна відгонка фосфору є неможливою. Для відновлення фосфору до складу шихти необхідно вводити додаткові кількості оксидозв'язуючих добавок.

2. Наявність домішок CaCO_3 в складі природних фосфатних руд спричиняє утворення додаткових кількостей кальцій оксиду, який в режимі відновлення при $1373 \div 1573$ К утворює окрему фазу.

3. Кальцій оксид при температурі до 1573 К не взаємодіє з трикальційфосфатом. Утворення висококоординованих фосфатів кальцію – тетрафосфату, пентафосфату та гексафосфату є можливим при підвищених температурах

4. Наявність домішок кальцій карбонату в складі природних фосфатів вимагає підвищення витрати оксидозв'язуючих добавок, що в свою чергу веде до зменшення продуктивності обладнання та збільшення кількості твердофазних відходів.

5. Відновлення трикальційфосфату та його шихт з домішками кальцій карбонату характеризується високими значеннями енергії активації та низькими значеннями температурного коефіцієнту, що вказує на протікання процесу в дифузійні області.

6. Наявність CaCO_3 у фосфатних шихтах сповільнює відновний процес і зменшує вихід фосфору. При співвідношенні $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 6 : 1$ процес відновлення фосфору практично припиняється.

7. Утворення висококоординованих фосфатних кальційфмісних сполук в режимі відновлення при $1373 \div 1573$ К за допомогою рентгенофазових досліджень нами не виявлено. Для одержання тетра-, пента-, та гексафосфатів кальцію температурний режим процесу повинен бути значно вищим за 1573 К.

8. Відновлення фосфору із сумішей трикальційфосфату з CaCO_3 лімітується дифузійними процесами. Для повного відновлення

трикальційфосфату необхідно ізолювати відновлений фосфор від кальцій оксиду.

На основі проведених термодинамічних та кінетичних досліджень відгонки фосфору із трикальційфосфату хлорангідами карбону можна зробити такі узагальнення:

1. Хлоруюча здатність тетрахлорометану є можливою у газовій фазі. До температури кипіння тетрахлорометан є ліофобним по відношенню до цілого ряду речовин – полярних (наприклад вода), та речовин з іонним типом зв'язку, що призводить до реакційної інертності CCl_4 .

2. З переведенням тетрахлорометану в газоподібний стан його хлоруюча здатність зростає.

3. Хлоруюча здатність хлорангідридів карбону відбувається з високим енергетичним вирашем – значним екзоефектом.

4. Взаємодія CCl_4 і COCl_2 з $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ відбувається надзвичайно ефективно в газоподібному стані за температур $623 \div 773 \text{ K}$. З підвищенням температури молекули хлорангідридів руйнуються і їх хлоруюча активність зменшується, а обмінний процес переходить в окисно-відновний режим.

5. Хлоруюча здатність тетрахлорометану залежить і від природи хлоруючих реагентів. У першу чергу хлоруються солі, а потім оксиди з амфотерними та кислотними властивостями. Це підтверджується взаємодією алюмосилікатів з CCl_4 після хлорування $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

6. Швидкість обмінного процесу між $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і хлорангідами карбону лімітується швидкістю доставки хлорангідридів. Реакція відбувається в дифузійній області і швидкість перебігу хімічних перетворень залежить від дифузії хлорангідридів карбону.

Результати даного розділу опубліковані у працях [120-125].

РОЗДІЛ 4

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ОДЕРЖАННЯ ФОСФОР(V) ОКСОХЛОРИДУ І ФОСФАТНОЇ КИСЛОТИ ІЗ ФОСФАТНИХ РУД

Проведені експериментальні дослідження, результати яких викладені в попередніх розділах (2, 3) послужили основою для розроблення технологічних схем виробництва фосфоровмісних газів [134], фосфорної кислоти [135] із Незвиського фосфориту та удосконалення існуючої технології електротермічного методу одержання жовтого фосфору з використанням фосфоритів Каратау та відхідних газів (карбон(II) оксиду), які згідно з діючою традиційною технологією направляються для спалювання на факелах. Опіраючись на запропоновані технологічні схеми, розраховано основні техніко-економічні характеристики досліджуваного процесу, визначено витратні коефіцієнти за сировиною та енергією. Нижче наведений опис технологічних схем і оптимальних технологічних режимів виробництва фосфор(V) оксохлориду та фосфорної кислоти з висококарбонатних забалансових фосфоритів Незвиського родовища та фосфоритів родовищ Каратау.

4.1. Удосконалення технологічної схеми електротермії фосфору

Технологічна схема виробництва жовтого фосфору наведена на рис. 4.1 [100]. Фосфорит, кокс та кварцит із бункерів 1-3 через автоматичні дозатори 4 і стрічковий транспортер 5 поступають на круговий дозатор 7, звідки шихта розподіляється в бункери шихти 8. В електропечі 9 при $1723 \div 1873$ К відбувається електротермічна відгонка фосфору. Одержаний розплавлений шлак охолоджують, подрібнюють водою і одержують шлакогравій – будівельний матеріал. З нижнього шару розплаву зливається ферофосфор, який може бути використаний у металургії. Газові продукти з електропечі поступають на електрофільтр 14, 15, де очищаються від твердих часток і поступають в конденсатори фосфору 19, за рахунок зрошування яких водою

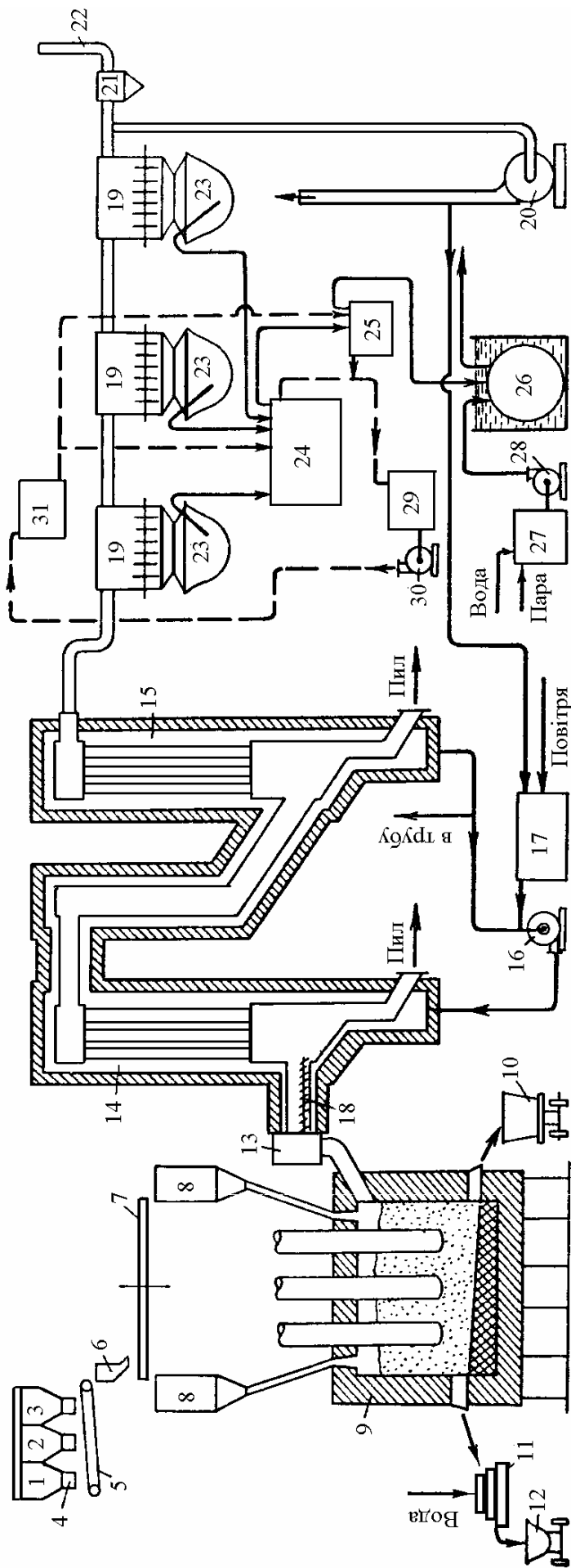


Рис. 4.1. Технологічна схема виробництва жовтого фосфору електротермічним методом, де:

1, 2 та 3 - бункери для фосфориту, коксу й кварцу; 4 - автоматичні ваги; 5 - стрічковий транспортер; 6 - лійка; 7 - кільцевий живильник; 8 - бункери для шихти; 9 -електропіч; 10 - ківш для ферофосфору; 11 - грануляційний млин; 12 - гондола для шлаків; 13 - газовідсікач; 14 і 15 - електрофільтри; 16 - вентилятор; 17 - топка; 18 - шнек; 19 - конденсатор; 20 - газодувка; 21 - гідравлічний затвор; 22 - свіча; 23 - збірник фосфору; 24 - відстійник; 25 - монтежю; 26 - резервуар для фосфору; 27 - водонагрівач; 28 - насос для гарячої води; 29 - збірник кислої води; 30 -насос для кислої води; 31 - напірний бак для кислої води.

фосфор конденсується і направляється в фосфорозбірники 23, а газові продукти після конденсації фосфору через газозатор поступають на факел 22.

Удосконалення технологічної схеми електротермії фосфору пов'язане з тим, що газові відходи, які спалюються на факелі в традиційній технології використовують як вторинний відновник для переробки фосфатної сировини.

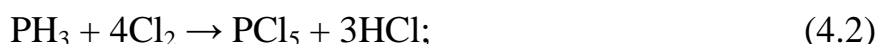
Газові відходи, що викидаються на факел, містять 90% CO, 6% N₂, 2% PH₃, 1% фосфору. Такі відходи направляються на факел через наявність в них фосфіну та домішок дифосфіну які при контакті з киснем можуть самозайматись та утворювати вибухові суміші.

Удосконалення технології електротермічної переробки фосфатних руд пов'язане з використанням відхідних газів після електровідгонки фосфору для одержання фосфор(V) оксохлориду. На рис 4.2. представлена технологічна схема одержання POCl₃.

Фосфорит Каратау із бункера 1 поступає в реактор 3, який являє собою металевий шнек з полою трубою, через яку подається вода для охолодження реакційної зони. Газові відходи із стадії конденсації фосфору подаються в каталізаторну ємність 2, яка заповнена гранулами коксу або активованого вугілля. У каталізаторну ємність 2 подається і елементний хлор, який окислює CO до COCl₂ згідно рівняння реакції:



Одночасно хлор в каталізаторній коробці окислює фосфор та фосфін з одержанням PCl₅ і HCl:



Окислені хлором газові продукти направляються в реакційну зону шнекового реактора. В реакторі прямотоком перемішуються фосфорит та

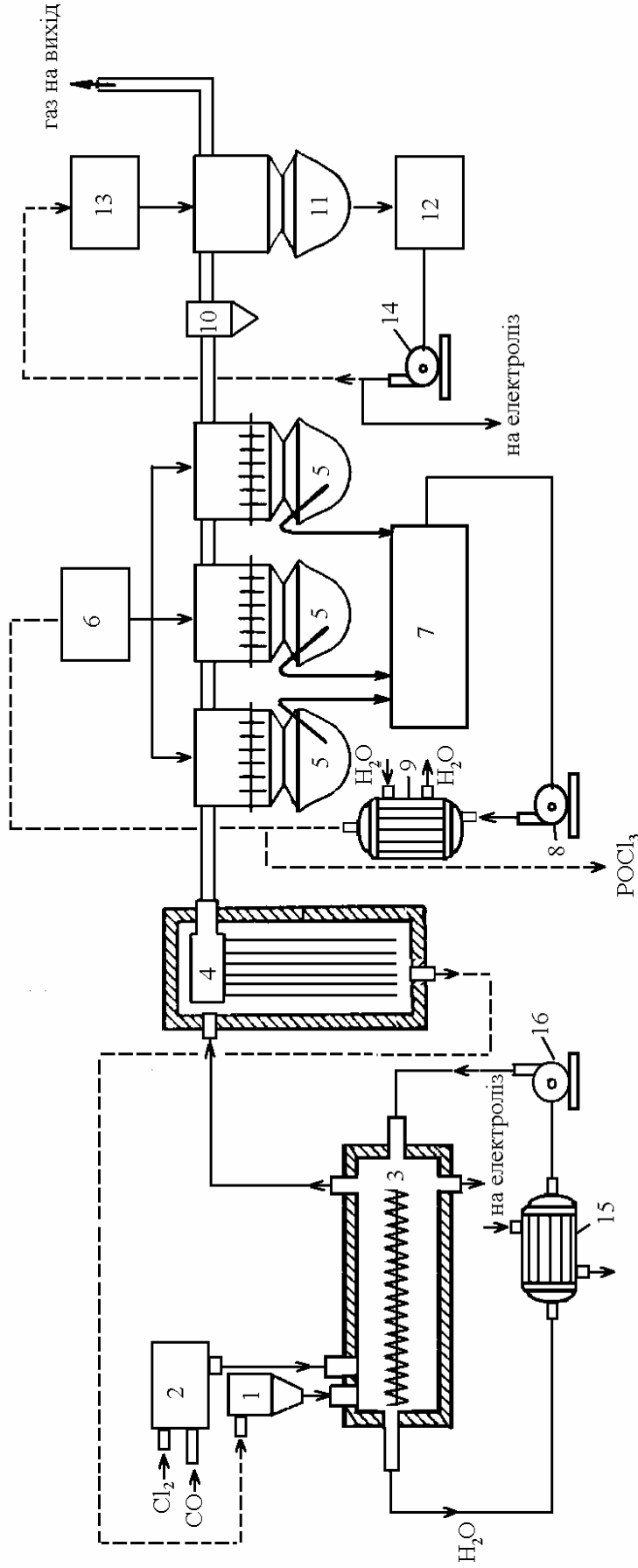


Рис 4.2. Удосконалена принципова технологічна схема електротермії фосфору

з використанням відхідних газів, де:

1 – бункер фосфориту, 2 – каталізаторна ємкість, 3 – шнековий реактор, 4 – електрофільтр, 5 – конденсатори трихлориду фосфору, 6 – напірний бак для охолодження розчину POCl_3 , 7 – відстійник трихлороксиду, 8 – насос для перекачки POCl_3 , 9 – теплообмінник, 10 – гідравлічний затвор, 11 – ємкість для поглинання кислих газів, 12 – ємкість содового розчину, 13 – напірний бак, 14 – насос содового розчину, 15 – теплообмінник, 16 – насос для перекачки води.

газовий потік COCl_2 . В реакційній зоні при температурі $623 \div 773 \text{ K}$ відбуваються обмінні процеси між фосфоритом та COCl_2 з утворенням у твердій фазі кальцій хлориду і в газовій фазі—фосфор(V) оксохлориду. Процес відбувається з високим екзоэффектом і для підтримання температурного режиму в реакційній зоні шнековий реактор охолоджується водою, якою нагрівають теплообмінник 15. Газові продукти із реактора 3 поступають в електрофільтр 4, де відбувається очищення газових продуктів від твердих домішок. Тверді відходи після електрофільтру повертаються назад в бункер фосфориту 1. Очищені від твердих домішок газові продукти поступають в конденсатори фосфор(V) оксохлориду, де зрошуються охолодженим розчином POCl_3 . Охолоджений сконденсований розчин POCl_3 за температури $358 \div 373 \text{ K}$ направляється у відстійник 7, звідки насосом 8 подається в теплообмінник 9, де охолоджується до $298 \div 303 \text{ K}$, і поступає на склад готового продукту, або на переробку чи на зрошування конденсаторів фосфор(V) оксохлориду. Газові продукти після конденсації POCl_3 через гідрозатвор 10 поступають в конденсатор кислих газів, який зрошується содовим розчином, що подається насосом 14 з ємності 12 в напірний бак 13. По мірі насичення содового розчину кислими газами – хлором, розчин (частково) направляється на електроліз для виділення хлору. Тверді продукти після відгонки фосфору, що містять CaCl_2 та домішки інших хлоридів (FeCl_3 , NaCl) і SiO_2 направляють на вилуговування розчинних хлоридних солей. Твердий залишок направляється у відвал. Розчин хлоридних солей поступає в електролізер, де піддається електролізу з одержанням елементного хлору та кальцій гідроксиду. Одержаний хлор направляється в каталізаторну ємність 2 для окиснення карбон(II) оксиду.

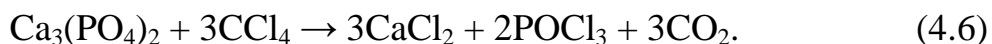
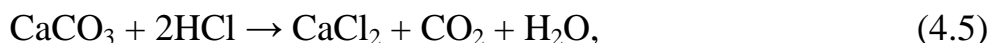
4.2. Принципова технологічна схема переробки фосфоритів Незвиського родовища

В технологічній схемі переробки фосфоритів Незвиського родовища апаратурне обладнання є ідентичним, попередньо запропонованої технології, за

винятком технологічної лінії одержання тетрахлорометану. Тетрахлорометан пропонується одержувати шляхом хлорування вуглеводневої сировини (природного газу чи інших вуглеводнів) в каталізаторній ємкості, заповненій активованим вугіллям чи коксом. Технологічна схема переробки Незвиських фосфоритів представлена на рис. 4.3. В піч 1 – каталізаторну ємкість подають вуглеводневу сировину та елементний хлор. В печі відбувається згорання вуглеводнів з одержанням тетрахлорометану та хлороводню згідно схеми рівняння:



Продукти згорання направляються в реактор 3, куди прямою потоком з бункера-дозатора подається Незвиський фосфорит. В шнековому реакторі відбувається зв'язування кальцій оксиду хлороводнем та взаємодія трикальційфосфату з тетрахлорометаном згідно схем реакцій:



Тверді продукти процесу із реактора 3 направляються на вилуговування розчинних хлоридних солей. Газові продукти поступають в електрофільтр, де відбувається очищення твердих домішок. Тверді домішки з електрофільтра повертаються в бункер 2. Очищені газові продукти поступають на гідролізатори 5, де відбувається гідроліз хлорокису фосфору водою розчину H_3PO_4 . Зрошування гідролізаторів відбувається 70–80%-вим розчином H_3PO_4 . Температурний режим в гідролізаторах повинен підтримуватись в межах $353 \div 373\text{K}$. З такого розчину одержуваний хлорид водню на $95 \div 98\%$ відганяється з гідролізаторів в поглинач кислих газів 11. В поглиначі кислі гази поглинаються содовим розчином, який після насичення хлоридами направляють на електроліз для одержання хлору, або на одержання хлоридної кислоти без використання содового розчину.

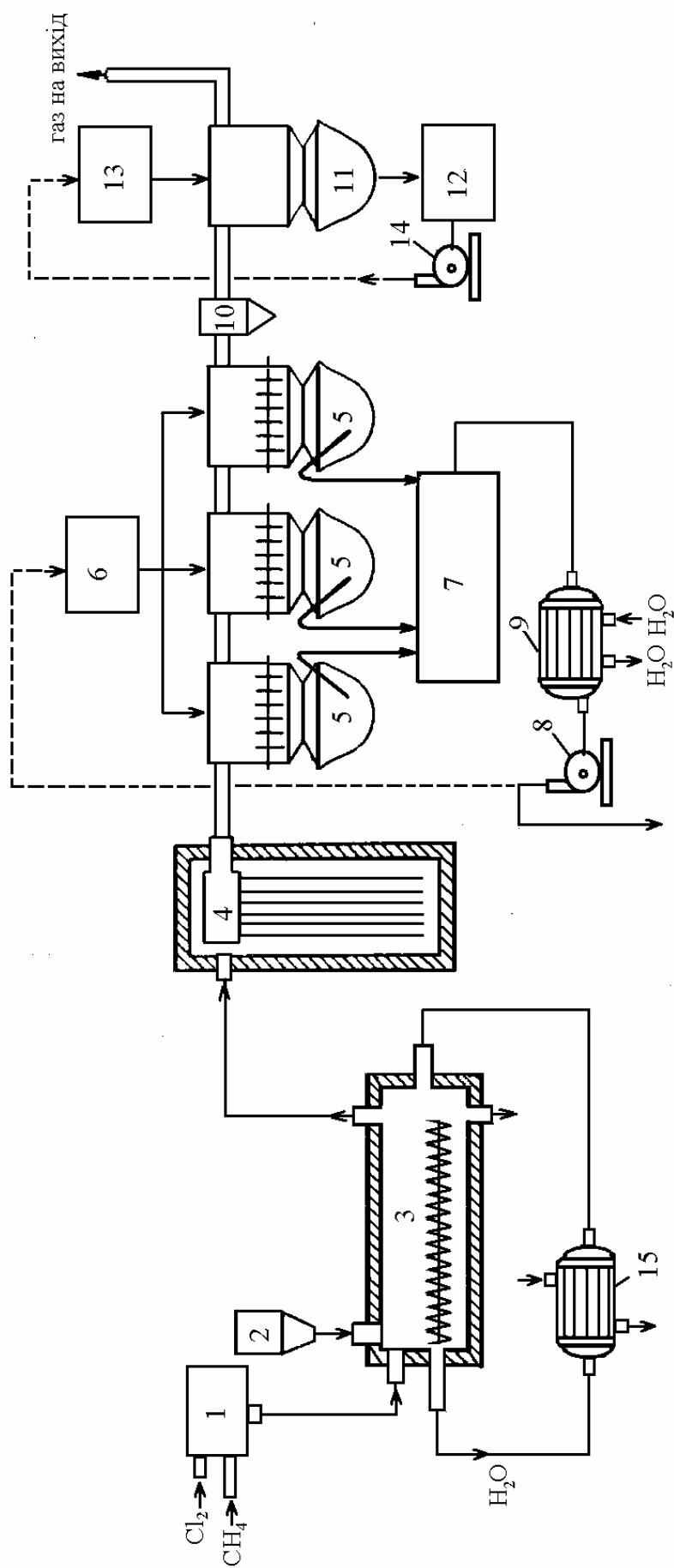
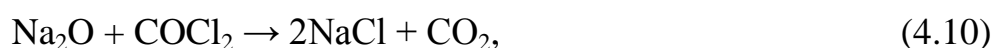


Рис. 4.3. Принципова технологічна схема переробки фосфоритів тетрахлорометаном, де:
 1 – топка спалювання алканів хлором, 2 – бункер – дозатор фосфориту, 3 – шнековий реактор, 4 – електрофільтр, 5 – гідролізатори хлорокислів фосфору, 6 – напірний бак з H_3PO_4 , 7 – відстійник, 8 – насос для перекачування H_3PO_4 , 9 – теплообмінник, 10 – гідрозатор, 11 – ємкість поглинання кислих газів, 12 – ємкість содового розчину, 13 – напірний бак, 14 – насос содового розчину, 15 – теплообмінник.

4.3. Матеріальний баланс одержання POCl_3 з фосфориту Каратау

При складанні матеріального балансу одержання POCl_3 ми виходили з наступного:

1. Фосфорний ангідрид та оксиди основного характеру взаємодіючи з COCl_2 , утворюють відповідні хлориди та карбон(IV) оксид згідно реакцій:



2. Силіцій(IV) оксид та CaF_2 у процесі розкладу фосфориту карбон(IV) оксохлоридом переходять в тверду фазу.

3. Домішки фосфору та дифосфіну газових відходів фосфорних печей прирівняні до домішки фосфіну. З урахуванням цього, склад відхідних газів фосфорних печей є наступним (% , об'ємні): $\text{CO} - 88,0$, $\text{N}_2 - 7,0$, $\text{H}_2 - 3,0$, $\text{CO}_2 - 1,7$, $\text{PH}_3 - 0,3$.

4. Карбон(II) оксид, водень та фосфін при згорянні в хлорі утворюють COCl_2 , хлорид водню та фосфор(V) хлорид, згідно схем реакцій:



Матеріальний баланс одержання фосфор(V) оксохлориду наведено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1.

**Матеріальний баланс одержання POCl₃ з фосфориту Каратау
та відхідних газів**

Прихід			Витрата		
№ п/п	Статті приходу	Кількість, кг	№ п/п	Статті витрат	Кількість, кг
1.	Фосфорит Каратау, в т. ч.:	1704,72	1.	POCl ₃	1000
	P ₂ O ₅	462,53	2.	Ca(OH) ₂	1031,33
	CaO	780,92	3.	Al(OH) ₃	25,62
	Al ₂ O ₃	16,73	4.	NaOH	33,07
	Na ₂ O	25,61	5.	KOH	22,44
	K ₂ O	18,83	6.	CaF ₂	73,37
	CaF ₂	73,37	7.	SiO ₂	175,75
	SiO ₂	175,75	8.	CO ₂	1234,64
	CO ₂	150,98	9.	N ₂	55,12
2.	Газові відходи, в т. ч.:	787,51	10.	HCl	893,88
	CO	693,07	11.	PCl ₅	31,88
	N ₂	55,13	12.	Cl ₂ (оборотний)	1065,45
	H ₂	23,62			
	CO ₂	13,39			
	PH ₃	2,36			
3.	Cl ₂	2640,23			
4.	Технологічна H ₂ O	540,44			
Разом		5672,96	Разом		5642,55

Похибку у розрахунках визначали за формулою:

$$\Delta G = \frac{G_n - G_e}{G_n} \cdot 100\% \quad (4.15)$$

$$\Delta G = \frac{5672,96 - 5642,55}{5672,96} \cdot 100\% = 0,53\%$$

У процесі вилуговування твердих продуктів практично всі хлориди металів (CaCl_2 , AlCl_3 , NaCl , KCl) будуть переведені в розчин. Згідно технологічної схеми в розчин буде переведений і хлорид водню. У процесі електролізу розчинних хлоридних солей хлор може бути виділений у вигляді елементного, який можна повернути у процес. В електролізері буде конденсуватись переважно кальцій гідроксид, гашене вапно з домішками $\text{Al}(\text{OH})_3$, KOH та NaOH . Такий продукт може бути використаний як будівельний матеріал [136]. Склад продуктів та їх кількість при одержанні 1т POCl_3 наведено в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2

Кількісно - якісний склад продуктів при одержанні POCl_3

№ п/п	Компоненти	Кількість на 1 т POCl_3	Вміст, %
1.	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1031,33	92,71
2.	$\text{Al}(\text{OH})_3$	25,62	2,30
3.	KOH	22,44	2,01
4.	NaOH	33,07	2,98
Разом		1112,46	100,00

З врахуванням того, що розчинні хлориди в процесі переробляються електролізом, а хлор повертається назад у процес, загальна витрата елементного хлору на одержання 1 т POCl_3 складає:

$$m_{\text{Cl}_2} = 2640,23 - 1065,45 = 1574,78 \text{ кг},$$

де 1065,45 кг – хлор, який одержується в процесі електролізу хлоридних розчинних солей.

4.4. Матеріальний баланс одержання фосфорної кислоти із Незвиського фосфориту

Згідно технологічної схеми одержання фосфорної кислоти даний процес є ідентичним, як і одержання фосфор(V) оксохлориду. POCl_3 гідролізується концентрованою фосфорною кислотою. В таблиці 4.3 наведено матеріальний баланс одержання H_3PO_4 .

Таблиця 4.3

Матеріальний баланс одержання H_3PO_4 із Незвиського фосфориту

Прихід			Витрата		
№ п/п	Статті приходу	Кількість, кг	№ п/п	Статті витрат	Кількість, кг
1.	Фосфорит, в т. ч.:	2499,66	1.	H_3PO_4	1000
	P_2O_5	724,34	2.	CaCl_2	2076,16
	CaO	1047,42	3.	MgCl_2	227,15
	MgO	95,67	4.	CaF_2	140,22
	CaF_2	140,44	5.	SiO_2	492,01
	SiO_2	492,01	6.	HCl	3368,05
2.	Природний газ, в т.ч.:	305,34 (427,5 м ³)	7.	CO_2	1127,37
	CH_4	299,58	8.	N_2	5,76
	N_2	5,76	9.	H_2O (обмінна)	241,08
3.	Cl_2	5321,88			
4.	H_2O (на гідроліз POCl_3)	551,02			
Разом		8677,90	Разом		8677,80

Похибка балансу складає:

$$\Delta G = \frac{8677,9 - 8677,8}{8677,9} \cdot 100\% = 0,001\%$$

4.5. Теплові баланси процесів

При складанні теплових балансів враховувались теплові ефекти реакцій, що відбуваються в обмінних процесах. Всі реагенти, що вводяться в процеси поступають при звичайній температурі 25°C. Продукти з процесу виводяться при температурі 50°C.

4.5.1 Тепловий баланс удосконалення електротермії фосфору.

Тепловий баланс процесу описується наступним рівнянням:

$$Q_{\text{вн. ф-том}} + Q_{\text{вн. газ. відх.}} + Q_{\text{хлору}} + Q_{\text{згор. газів}} + Q_{\text{р-цій обміну з SOCl}_2} - Q_{\text{вин. тв. пр.}} - Q_{\text{вин. газ. пр.}} - Q_{\text{втр.}} \quad (4.16)$$

Для складання теплового балансу враховувалось наступне:

1. Температура фосфориту на вході в процес складає 25°C;
2. Тверді продукти покидають процес при 50°C;
3. Газові продукти виводяться з процесу при 50°C;
4. Відхідні гази електротермії поступають в реактор окислення хлором при 50°C.

Використовуючи дані розрахованих теплоємностей та теплові ефекти проведено розрахунок теплового балансу процесу вдосконалення електротермії фосфору. Тепловий баланс при одержанні тонни POCl_3 наведено в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4

Тепловий баланс процесу одержання 1 т POCl_3 при вдосконаленні електротермічного методу одержання фосфору

Прихід				Витрата			
№ п/п	Статті приходу	кДж	%	№ п/п	Статті витрати	кДж	%
1.	Введено з фосфоритом	32688,26	0,4	1.	Виведено тверди-ми продуктами	66685,87	6,3
2.	Внесено газо-вими відходами	53739,48	0,6	2.	Виведено газо-вими продуктами	106252,80	10

Продовження таблиці 4.4							
3.	Внесено хлором	26332,58	0,3	3.	Теплові втрати, 10% від загального балансу	888651,13	83,7
4.	Тепловий ефект горіння газових відходів	3373175,24	37,2				
5.	Тепловий ефект реакцій обміну з COCl ₂	5573514,43	61,5				
Разом		9059449,99	100	Разом		1061589,8	100

Екзоефект процесу при одержанні 1 т POCl₃ складає :

$$Q = Q_{\text{п}} - Q_{\text{в}} = 9059449,99 - 1061589,8 = 7997860,19 \text{ кДж.}$$

4.5.2. Тепловий баланс одержання H₃PO₄ з Незвиського фосфориту.

Умови складання теплового балансу одержання H₃PO₄ з Незвиського фосфориту є ідентичними як і при складанні теплового балансу одержання POCl₃. Загальний тепловий баланс одержання H₃PO₄ може бути вираженим рівнянням:

$$Q_{\text{в}} = Q_{\text{вн. ф-том}} + Q_{\text{вн. пр. газ.}} + Q_{\text{хлору}} + Q_{\text{згор. пр. газу}} + Q_{\text{води}} + Q_{\text{р-цій обміну.}} + Q_{\text{гідрол. POCl}_3} - Q_{\text{вин. тв. пр.}} - Q_{\text{вин. газ. пр.}} - Q_{\text{втр.}} \quad (4.17)$$

Таблиця 4.5

Тепловий баланс процесу одержання 1 т H₃PO₄

Прихід				Витрата			
№ п/п	Статті приходу	кДж	%	№ п/п	Статті витрат	кДж	%
1.	Введено з фосфоритом	47306,07	0,32	1.	Виведено твердими продуктами	102890,68	5,77
2.	Внесено природним газом	16816,60	0,12	2.	Виведено газовими продуктами	186762,85	10,48

Продовження таблиці 4.5							
3.	Внесено хлором	63490,03	0,44	3.	Винесене рідинами	41073,25	2,30
4.	Внесено водою	25667,53	0,18		Теплові втрати, 10% від загального балансу	1452128,24	81,45
5.	Тепловий ефект горіння CH ₄	7119368,91	49,02				
4.	Тепловий ефект реакцій обміну	6714744,53	46,24				
5.	Тепловий ефект гідролізу POCl ₃	533878,71	3,68				
Разом		14521272,38	100	Разом		1782855,02	

Надлишок приходу теплоти при одержанні 1 т H₃PO₄ складає:

$$Q = Q_{\text{п}} - Q_{\text{в}} = 14521272,38 - 1782855,02 = 12738417,36 \text{ кДж.}$$

4.6. Техніко-економічні дослідження запропонованих технологій

4.6.1. Дослідження собівартості POCl₃ по сировині і енергії. Для оцінки собівартості 1 т POCl₃ прийняли ціну 1 т фосфориту Каратау рівною 3592,59 грн. [137]. Газові відходи, які містять переважно карбон(II) оксид, на фосфорних заводах є безкоштовними, оскільки спалюються на факелах. Собівартість хлору прийнята рівною 7740 грн. за 1 т [138]. Ціна вапна за результатами тендерних закупівель складає 2709 грн. за тонну [139]. Вартість фториду кальцію 9500 грн. за тонну [140]. При одержанні 1 т POCl₃ згідно з тепловим балансом виділяється 7997860,19 кДж теплоти, що пов'язано з проходженням екзотермічних реакцій – взаємодії хлору і CO з одержанням СОСl₂, та гідролізу хлоридів фосфору водою. Виділену теплоту процесу переводили у електричну енергію. Згідно літературних даних [141] 1 кВт·год = 1000 Вт · 3600 с = 3600 кДж теплової енергії.

Таблиця 4.6

Баланс по сировині і газових продуктах на одержання 1 т POCl_3

Прихід					Витрата				
№ п/п	Статті приходу	Кількість, кг	Ціна*, грн., т.	Сума, грн.	№ п/п	Статті витрат	Кількість, кг	Ціна*, грн., т.	Сума, грн.
1.	Фосфорит Каратау, в т. ч.:	1704,72	3592,6	6121,8	1.	POCl_3	1000		
	P_2O_5	462,53	-	-	2.	Ca(OH)_2	1031,33	2709	3013,8
	CaO	780,92	-	-	3.	Al(OH)_3	25,62		
	Al_2O_3	16,73	-	-	4.	NaOH	33,07		
	Na_2O	25,61	-	-	5.	KOH	22,44		
	K_2O	18,83	-	-	6.	CaF_2	73,37	9500	697
	CaF_2	73,37	-	-	7.	SiO_2	175,75	-	-
	SiO_2	175,75	-	-	8.	CO_2	1234,64	-	-
	CO_2	150,98	-	-	9.	N_2	55,12	-	-
2.	Газові відходи, в т. ч.:	787,51	-	-	10.	HCl	893,88	4100	3664,9
	CO	693,07	-	-	11.	PCl_5	31,88	72000	2295,3
	N_2	55,13	-	-	12.	Cl_2 (оборотний)	1065,45	-	-
	H_2	23,62	-	-					
	CO_2	13,39	-	-					
	PH_3	2,36	-	-					
3.	Cl_2	2640,23	7740	20435,4					
4.	H_2O (технологічна)	540,44	6,8	3,7					
Разом		5672,96		26560,9	Разом		5642,55		9671

* – станом на 20.11.16 р.

З врахуванням цього ми перевели надлишкову теплову енергію у електричну. Тому 7997860,19 кДж теплової енергії буде еквівалентним $7997860,19 : 3600 = 2221,63$ кВт·год електричної енергії, яку можна спрямувати на електроліз хлоридних солей. Отже, собівартість 1 т POCl_3 за запропонованою технологією становитиме $C = 26560,9 - 9671 = 16889,9$ грн. (без врахування енергії екзоефектів хімічних реакцій). Ринкова вартість 1 т

POCl_3 [142] становить $\text{Ц} = 237029,2$ грн. за курсом НБУ [143]. Очікуваний прибуток від реалізації 1 т POCl_3 , одержаного з фосфоритів Каратау, дорівнюватиме $\text{П} = \text{Ц} - \text{С} = 237029,2 - 16889,9 = 220139,3$ грн.

4.6.2. Калькуляція собівартості 1 т фосфорної кислоти що одержується із Незвиського фосфориту. У розрахунку була прийнята вартість 1 т Незвиських фосфоритів 3592,59 грн., як і вартість фосфоритів Каратау. Вартість тисячі метрів кубічних природного газу становить 6036,00 грн. [144]. Вартість технологічної води, яка використовується на гідроліз POCl_3 за 1 м³ становить 6,84 грн. [145]. З врахуванням цих даних ми провели розрахунок собівартості 1 т H_3PO_4 по сировині та енергії. Результати наведені в табл. 4.7.

Таблиця 4.7

**Баланс по сировині і газових продуктах для одержання
1 т H_3PO_4 з Незвиського фосфориту**

Прихід				Витрата					
Статті приходу	Кількість, кг	Ціна*, грн., т	Сума, грн.	Статті витрат	Кількість, кг	Ціна*, грн., т	Сума, грн.		
1	Фосфорит, в т. ч.:	2499,66	3592,6	8980	1	H_3PO_4	1000		
	P_2O_5	724,34			2	CaCl_2	2076,16	9720	20178
	CaO	1047,42			3	MgCl_2	227,15	12870	2921
	MgO	95,67			4	CaF_2	140,44	9500	1334
	CaF_2	140,44			5	SiO_2	492,01	-	-
	SiO_2	492,01			6	HCl	3368,05	4100	13808
2	Природний газ, в т.ч.:	305,3 (427,5 м ³)	6036,0 за 1000м ³	2577	7	CO_2	1127,37	-	
	CH_4	299,58			8	N_2	5,76	-	-
	N_2	5,76			9	H_2O обмінна	241,08	-	-
3	Cl_2	5321,88	7740	41191					
4	H_2O (на гідроліз POCl_3)	551,02	6,8 за м ³	4					
Разом		8677,90		52752	Разом		8677,80	38241	

* – станом на 20.11.16 р.

Собівартість 1 т одержаної H_3PO_4 за запропонованою технологією становитиме $C = 52752 - 38241 = 14511$ грн. Ринкова вартість 1 т H_3PO_4 становить $\Pi = 26000$ грн. [146]. Очікуваний прибуток від реалізації 1 т H_3PO_4 , одержаної з Незвиських фосфоритів, дорівнюватиме $\Pi - C = 26000 - 14511 = 11489$ грн., також додатково при одержанні 1 т H_3PO_4 надлишок теплоти екзоефектів реакцій складає 12738417,36 кДж, що еквівалентно 3538,45 кВт·год електроенергії.

Висновки до розділу 4

1. Запропонована принципова технологічна схема удосконалення електротермічної переробки фосфатних руд, що пов'язана з використанням відхідних газів, які спалюються на факелі в традиційній технології, використовують як вторинний відновник для переробки фосфатної сировини після електровідгонки фосфору для одержання фосфор(V) оксохлориду.

2. Розраховано основні техніко-економічні характеристики досліджуваного процесу, визначено витратні коефіцієнти за сировиною та енергією виробництва фосфор(V) оксохлориду та фосфорної кислоти з висококарбонатних забалансових фосфоритів Незвиського родовища та фосфоритів родовищ Каратау.

3. За рахунок удосконалення технологічної схеми електротермічної переробки фосфоритів з використанням відхідних газів досягається зменшення витрати коксу в 2 рази. У даній схемі досягається безпосереднє одержання фосфор(V) оксохлориду.

Результати даного розділу опубліковані у працях [134-136].

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розв'язана науково-технічна задача, суть якої зводиться до розроблення теоретичних основ і технологічних параметрів низькотемпературної відгонки фосфору з фосфатної сировини з вирішенням питань комплексного використання сировинних ресурсів, зокрема, забалансових. Результати проведеного дослідження дозволяють сформулювати такі висновки:

1. На основі теоретичних і експериментальних досліджень відновлення висококарбонатних фосфатних руд природним газом встановлено, що збільшення вмісту CaCO_3 в складі фосфориту зменшує швидкість відгонки фосфору та його вихід і при співвідношенні $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{CaO} = 1 : 6$ процес практично припиняється. Відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ відбувається в дифузійній області.

2. На основі термодинамічного аналізу встановлено, що взаємодія $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ з CCl_4 та COCl_2 може відбуватись з високим екзоефектом за звичайних умов. Проте, за експериментальними даними, за звичайних умов, в розчинах CCl_4 розклад $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ не відбувається із-за ліофобності поверхні $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і його щільної атомної решітки, а при переведенні CCl_4 в режим газового середовища процес відбувається в стехіометричному співвідношенні.

3. Встановлено, що введення домішок хлору до природного газу зменшує температурний інтервал відновного процесу до 600 – 1000 К та сприяє утворенню вуглеводневих високореакційних радикалів і переведення процесу в ланцюговий механізм. Введення хлору до складу природного газу сприяє комплексному використанню сировинних компонентів та збільшує продуктивність реактора. Газова фаза досліджуваної системи містить фосфор в різних ступенях окислення та у вигляді різних хлороксополук фосфору. Різноманіття газової фази пов'язано з відновленням фосфору, що зумовлено необхідністю відновлення в процесі фосфору із ступеня окислення (+5) до нижчих, окисленням вуглецю вуглеводнів до ступеня окислення (+2) і взаємодію відновленого фосфору з хлором та компонентами газової фази.

4. Досліджено вплив кінетичних параметрів: температури, тривалості процесу, концентрації реагентів та їх витрат на ступінь розкладу трикальційфосфату та Незвиського фосфориту. Доведено, що раціональними параметрами відгонки фосфору із фосфоритів хлорангідрідами карбону є стехіометрична витрата та температурний режим $623 \div 823$ К, швидкість процесу визначається лише швидкістю переносу тетрахлорометану до поверхні фосфату і може бути збільшена при зміні гідродинамічного режиму. Проведення процесу при нижчих температурах веде до конденсації фосфору в газоходах та твердій фазі, а при температурах вище 823 К відбувається термічний розклад хлорангідрідів карбону і переведення процесу з обмінного у відновний.

5. На основі теоретичних та експериментальних досліджень запропоновано принципову технологічну схему одержання фосфорної кислоти із висококарбонатних фосфоритів Незвиського родовища. Розроблено технологічні засади переробки висококарбонатних забалансових фосфоритів шляхом відгонки фосфору із них тетрахлорометаном.

6. Удосконалено принципову технологічну схему існуючого електротермічного методу одержання фосфору, що ґрунтується на використанні карбон(II) оксиду діючих підприємств для одержання карбон(IV) оксохлориду і відгонки фосфор(V) оксохлориду з фосфатної сировини.

7. Очікуваний економічний ефект від впровадження технології одержання H_3PO_4 з Незвиського фосфориту складе 11489 грн. на 1 т, що дає можливість стверджувати про переваги і доцільність запропонованої технології у порівнянні з традиційними методами одержання фосфорної кислоти. Собівартість фосфор(V) оксохлориду, одержаного внаслідок удосконалення технології електротермії фосфору складає 16889,9 грн. т, що на 220139,3 грн. менше ринкової ціни.

8. Результати досліджень рекомендовані для впровадження у виробництво ДП «Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів», а також впроваджено у навчальний процес підготовки студентів у Вінницькому державному педагогічному університеті.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Вакал С.В. 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. Конъюнктура 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. Електронний науковий архів Науково-технічної бібліотеки Національного університету "Львівська політехніка". [Електронний ресурс]: – Режим доступу до ресурсу: <http://ena.lp.edu.ua:8080/bitstream/ntb/9792/1/62.pdf>
6. Вакал С.В. Современное состояние промышленности фосфорсодержащих удобрений / С.В. Вакал // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету: (технічні науки). Тематичний випуск «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин», Дніпродзержинськ: ДДТУ, – 2008. – 145 с.
7. Мищенко В.С. Минерально - сырьевой комплекс Украинской ССР/ В.С. Мищенко. – К., Наукова думка, 1987. – 232 с.
8. Петрук Г.Д. Теоретичні та технологічні основи процесу відновлення фосфоритів природним газом в присутності натрію сульфату: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : 05.17.01 «Технологія неорганічних речовин» / Петрук Галина Дмитрівна. – К., 2001. – 20 с.
9. Постников Н.Н. Исследование процесса восстановления трикальцийфосфата углеродом / Н.Н. Постников // Исследования по прикладной химии. – М. –Л.: изд. АН СССР. – 1955. – С. 67-136.
10. Ершов В.А., Пименов С.Д. Электротермия фосфора / В.А. Ершов, С.Д. Пименов. – Л.: Химия, 1996. – 248 с.

11. Загвоздкин К.И. Вопросы теории и технологии термической возгонки фосфора из фосфатов / К.И. Загвоздкин // Химическая промышленность. – 1935. – № 6. – С. 597-603.

12. Постников Н.Н. Сравнительная восстанавливаемость синтетических и природных фосфатов кальция. / Н.Н. Постников, Б.В. Евзлина, О.В. Васильева // Журнал прикладной химии. – 1955. – Вып. 28. – С. 25-29.

13. Постников Н.Н. О механизме восстановления трикальцийфосфата углеродом / Н.Н. Постников, А.Д. Михайлин // Исследования по хим. и техн. удобрению, пестицидов, солей. – М.: Наука, 1966. – С. 9-22.

14. Михайлин А.Д. Исследование диффузии в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaO}-\text{C}$ с применением меченных атомов / А.Д. Михайлин // Сообщения о научно-исследовательских работах в новой технике. – М., Госхимиздат, 1956. – № 8. – С. 35-55.

15. Ершов В.А. Влияние природы фосфорита на скорость восстановления фосфата кальция в расплаве / В.А. Ершов, И.Г. Султанова, Н.Д. Михайлова [и др.] // Труды ЛенНИИГипрохим. – 1974. – Вып. 8. – С. 7-14.

16. Ершов В.А. Кинетика восстановления фосфоритов из расплавов [В.А. Ершов, И.Г. Султанова, В.И. Прокшин [и др.] // Труды ЛенНИИГипрохим. – 1971. – Вып. 6. – С. 42-47.

17. Постников Н.Н. Одновременное получение фосфора и глиноземистого цемента / Н.Н. Постников, Л.Л. Абличенков, М.П. Френкель [та др.] // Сообщения о научно-исследовательских работах и новой технике: научный институт по удобрениям и инсектофунгицидам. – 1958. – Вып. 8. – С. 26–34.

18. Абличенков И.И. Одновременное получение желтого фосфора и глиноземистого цемента / И.И. Абличенков, Н.Н. Постников // Химическая промышленность. – 1964. – № 6. – С. 431-436.

19. Сухарников Ю.И. Исследование кинетики восстановления фосфора / Ю.И. Сухарников, А.М. Кунаев, А.А. Илиев // Исследования в области неорганической технологии (соли, окислы, кислоты). – Л.: Наука, 1972. – С. 122-128.

20. Патрушев Д.А. Работа фосфорной электропечи с. получением шлаков, имеющих повышенное содержание глинозема /Д.А.Патрушев // Элементарный,

фосфор и продукты его переработки: (труды УНИХИМ). Л.: Химия – 1970. – Вып. 19. – С. 82-86.

21. Коневский М.Р. Восстановление кремнезема в процессе электровозгонки фосфора /М.Р. Коневский, В.А. Ершов // Труды ЛенНИИГИпрохим. – 1970. – Вып. 3. – С. 17-25.

22. Коневский М.Р. О мерах к полному переходу металлургии на электротермический феррофосфор /М.Р. Коневский, А.Н. Стрельцов, В.А. Ершов // Фосфорная пром. – 1969. – № 2. – С. 3-4.

23. Султанова И.Г. Кинетические исследования процесса взаимодействия в системе углерод-фосфатно-кремнистый расплав / И.Г.Султанова, В.А.Ершов, Г.В.Козлов // Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Термия-75". – Ленинград, 1975. – С. 3-4.

24. Юманова Л.В. Опыт применения некоторых сортов недоменного кокса в промышленных фосфорных печах / Л.В. Юманова, И.Е. Сипейко, Д.А. Патрушев [и др.] // – Труды ЛенНИИГИпрохим. – 1969. – Вып. 2. – С. 9 -12.

25. Шебло И.Р. Испытание недоменного кокса, полученного из газовых углей в процессе электровозгонки фосфора / И.Р. Шебло, Н.Д. Таланов, В.В. Краснушкина [и др.] //– Труды ЛенНИИГИпрохим. – 1969. – Вып. 2. – С. 12-15.

26. Постников Н.Н. Новые углеродистые восстановители для электротермического получения фосфора / Н.Н. Постников, Н.Д. Таланов, И.Р. Шебло // Труды ЛенНИИГИпрохим. – 1971. – Вып. 5. – С. 8-9.

27. Абличенков И.И. Способы использования фосфорных отходов в производства желтого фосфора / И.И. Абличенков, М.В. Миникс // Химическая промышленность. – 1965. – № 4. – С. 31-38.

28. А.с. 169086 СССР, МПК C01B C01D. Способ получения брикетов для электровозгонки фосфора / Абличенков И.И., Миникс М.В., Иноземцева И.А. – № 821285/23-4; заявл. 22.02. 1963. опубл. 11.3.1965, Бюл. № 6.

29. А.с. 230795 СССР, МКИ² С 01 В 25/01. Способ окускования фосфоритной мелочи / Дмитриевский В.С., Елисеев С.Б., Мирошников В.Н., Озеров В.М. – №2020469/26; заявл. 04.04.74; опубл. 25.03.77, бюл. № 11.

30. Постников Н.Н. О применении природного газа в восстановлении фосфоритов при получении элементарного фосфора / Н.Н. Постников // Химическая промышленность – 1964. – №1. – С. 62-64.

31. Анисонян А.А. Восстановление фосфоритов с помощью природного газа / А.А. Анисонян, И.Р. Шебло // Журнал прикладной химии. – 1964. - №3. – С. 482-486.

32. Серебренникова М.А. К вопросу об экономике применения природного газа для производства желтого фосфора / М.А. Серебренникова, М.И. Свирская, И.Ф. Кошелева // Тр. Уральского НИИ. – 1970. – Вып.19. – С. 122-125.

33. Крикливый Д.И. К вопросу о применении природного газа в высокотемпературных восстановительных процессах / Д.И. Крикливый // Журнал прикладной химии. – 1976. - №4. – С. 845-849.

34. Крикливый Д.И. Новые технические решения в производстве фосфора при восстановлении фосфатного сырья природным газом: дисс. ... доктора техн. наук : 05.17.01 / Д.И. Крикливый. – Харьков, 1993. – 317 с.

35. Бондаренко Б.И. Восстановление окислов металлов в сложных газовых системах / Б.И. Бондаренко – К.: Наукова думка, 1980. – 385 с.

36. Фастовский В.Г. Метан / В.Г. Фастовский – М.–Л.: Гостоптехиздат, 1947. – 180 с.

37. Ковальчук А.В. Получение фосфора восстановлением смеси глинисто-кремнистых и карбонатных фосфатных руд природным газом: дис. ... канд. техн. наук : 05.17.01 / А.В. Ковальчук. – Днепропетровск, 1984. – 267 с.

38. А. с. 999434 СССР, МПК С 01 В. Способ получения фосфора / Яворский В.Т., Климович А.И., Ковальчук А.В., Крикливый Д.И., Шкарупа Ю.В.. – 1983; публикация изобретения в открытой печати запрещена.

39. Крикливый Д.И. Восстановление трикальцийфосфата метано-газовыми смесями в присутствии флюсующих добавок / Д.И. Крикливый // Журнал прикладной химии. – 1977. – №5. – С. 953-957.

40. Крикливый Д.И. Восстановление фосфатов продуктами термического разложения метана / Д.И. Крикливый, А.И. Климович, В.В. Ощеповский // Журнал прикладной химии. – 1977. - №2. – С. 237-240.

41. Куртинин А.Н. Влияние природы газовой фазы на процесс восстановления $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ пиролизным углеродом /А.Н. Куртинин, А.И. Климович, Д.И. Крикливый [и др.]. // Журнал прикладной химии. – 1980. – № 4, – С. 928-930.

42. А.с. 306704 СССР, МПК С 01 В 25/02. Способ получения фосфора/ Климович А.И., Кушнир С.В., Крикливый Д.И., Пономаренко Н.Н. – №1314776/23-26; заявл. 24.03.1969; опубл. 09.07.1971, бюл. № 22.

43. Постников Н.Н. Сравнительное восстановление трикальцийфосфата газообразными восстановителями - окисью углерода, водородом, метаном и твердым углеродом / Н.Н. Постников // Журнал прикладной химии. – 1958. – № 9. – С. 1231-1284.

44. Любан А.П. Восстановление фосфора при восстановлении железных руд. / А.П.Любан // Metallurg ONTI-NKTB. – 1936. – № 2. – С. 54.

45. Анисонян А.А. Науглероживание фосфатов газами, содержащими окись углерода / А.А. Анисонян, И.Р. Шебло // Журнал прикладной химии. – 1967. – № 5. – С. 927-936.

46. А.с. 184819 СССР, МКИ³ С 01В. Способ получения желтого фосфора / Абличенков И.И., Миникс М.В., Шебло И.Р. – №930512/23-26; заявл. 20.11.1964, опубл. 30.7.1966, бюл. №16.

47. Климович А.И. Способы повышения концентрации фосфора в газовой фазе при восстановлении трикальцийфосфата метаном /А.И. Климович, Д.И. Крикливый // Химическая промышленность. – 1974. – №8. – С. 593-594.

48. Климович А.И. Восстановление трикальцийфосфата метано-газовыми смесями /А.И. Климович, Д.И. Крикливый // Химическая промышленность. – 1974. – №4. – С.274-275.

49. Padovani C. Darstellung von Phosphorsäure aus Phosphoriten durch Verflüchtigung in einer Atmosphäre Köhlewasserstoffhaltiger Gase / Padovani C., Nardella A. // Ann. Chim. Appl. – 1931. – v.21. – P.109-115.

50. Постников Н.Н. О применении природного газа для восстановления фосфоритов при получении элементарного фосфора /Н.Н. Постников // Химическая промышленность. – 1964. – № 1. – С. 62-64.

51. Климович А.И. Кинетика восстановления трикальцийфосфата газообразными восстановителями /А.И. Климович, В.П. Кушнир, Д.И. Крикливый // Химическая промышленность. – 1971. – № 9. – С. 675-678.

52. Климович А.И. Влияние добавок Al_2O_3 и каолина на восстановление трикальцийфосфата метаном / А.И.Климович, Д.И.Крикливый // Исследования в области неорганической технологии (соли, окислы, кислоты). – Л.: Наука. – 1972. – С. 128-132.

53. Климович А.И. Термодинамика процесса восстановления трикальцийфосфата /А.И. Климович, Д.И. Крикливый // Химическая промышленность. – 1973. – №12. – С. 907-909.

54. Куртинин А.Н. Восстановление фосфоритов Каратау метаном в присутствии каолина / А.Н. Куртинин, А.И. Климович, Д.И. Крикливый // НИИТЭХИМ. – Черкассы, 1976. – № 1050/76 – 7 с.

55. Ковальчук А.В. Термодинамический анализ систем - $Me_x(PO_4)_y - C - SiO_2$ / А.В. Ковальчук, Д.И. Крикливый, А.И. Климович // Сборник научных трудов по материалах IV Всес. научно-технической конференции "Физико-химическое исследование фосфатов". – Минск, 1976. – С 134-135.

56. Крикливый Д.И. Влияние модуля кислотности на восстановление $Ca_3(PO_4)_2$ природным газом / Д.И. Крикливый, А.И. Климович, А.В. Ковальчук // Сборник научных трудов по материалам IV Всес. научно-технической конференции "Физико-химическое исследование фосфатов". – Минск, 1976. – С. 158-160.

57. Климович А.И. Исследование кинетики восстановления гранулированных шихт метано-газовыми смесями / А.И. Климович, Д.И. Крикливый, В.В. Ощеповский // Сборник научных трудов по материалам IV Всес. научно-технической конференции "Физико-химическое исследование фосфатов". – Минск, 1976. – С. 160-161.

58. Климович А.И. Восстановление фосфатов природным метаном : автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.01 «Неорганическая химия»/ Климович Александр Иванович. – Харьков, 1959. – 23 с.

59. Беркман Я.П. Восстановление фосфатов природным метаном. Восстановление метафосфорной кислоты / Я.П. Беркман, А.И. Климович // Научные записки ЛПИ. Сер. химико-технолог. сообщение.– 1958. – Вып. 50. – № 3. – С. 32–41.

60. Беркман Я.П. Восстановление фосфатов природным метаном. Восстановление метафосфата кальция / Я.П. Беркман, А.И. Климович // Научные записки ЛПИ. Сер. химико-технолог. –1958. – вып. 50. – № 3. – С. 42–49.

61. Беркман Я.П. Восстановление фосфатов природным метаном / Я.П. Беркман, А.И. Климович // Докл. ЛПИ, сер. хим. и химико-технолог. – 1963. – Вып. 2. – С. 130–133.

62. А.с. 536965 СССР, МКИ³ C01B 25/02. Способ получения фосфора/ Климович А.И., Крикливый Д.И., Ощеповский В.В. – №2091681/26; заявл 02.01.75 опубл. 15.12.76, бюл. №46.

63. Ковальчук А.В. Исследование природы катиона на восстановление фосфат-иона природным газом / А.В. Ковальчук, Д.И. Крикливый, А.И. Климович // Журнал прикладной химии. – 1978. – № 8. – С. 1745-1750.

64. Ковальчук А.В. Хроматографическое исследование газовой фазы процесса восстановления фосфатов природным метаном /А.В. Ковальчук, Д.И. Крикливый, А.И. Климович // Укр. хим. журнал. – 1978. – № 12. – С. 1335-1337.

65. Шкарупа Ю.В. Технологические предпосылки получения фосфора с применением в качестве восстановителя метана и метано-газовых смесей / Ю.В. Шкарупа, А.И. Климович, Д.И. Крикливый, А.Н.Куртинин // Фосфорная промышленность: Сборник НИИТЭХИМ. – М.,1978. – № 1. – С. 3–5.

66. London Donald E., Schreiner Warren C. Phosphorus Production The M.W. Kellog. Co. [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <https://www.google.com/patents/US3052523>.

67. Yarze Jaseph C, Fridrich Heinz C. Phosphorus production The M.W.Kellog Co.[Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <http://www.google.sr/patents/US3056659>.

68. Miles Charles B., Stephens Frank M. Fluid/bid. method of production phosphorus FMC. [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <https://www.google.ch/patents/US3118734>.

69. Климович А.И. Способы повышения концентрации фосфора в газовой фазе при восстановлении трикальцийфосфата метаном / А.И. Климович, Д.И. Крикливый // Химическая промышленность. – 1974. – № 8. – С. 593–594.

70. Крикливый Д.И. Термодинамические исследования восстановления трикальцийфосфата в присутствии газообразных соединений серы / Д.И. Крикливый // Укр. хим. журнал. – 1986. – № 4. – С. 368-372.

71. Крикливый Д.И. Восстановление фосфатов металлов в присутствии газообразных соединений серы / Д.И. Крикливый, М.А. Климович, Н.А. Петровская // Журнал прикладной химии. – 1991. – №12. – С. 2571-2576.

72. Крикливий Д.І. Одержання сульфідів фосфору та скляних шихт в процесі газовідновної переробки висококремністих фосфатних руд / Д.І. Крикливий, Г.Д. Петрук // Хімічна промисловість України. – 1999. – №6. – С. 13-16.

73. А.с 704894 СССР, МКИ³ С 01 В 25/26. Способ получения фосфорных солей / Крикливый Д.И. – № 2463489/23-26; заявл. 18.03.77; опубл. 28.12.79, бюл. № 47.

74. А.с. 1087499А СССР, МКИ³ С05 В13/02. Способ получения щелочных термофосфатов / Д. И. Крикливый. – №3415698/23-26; заявл. 26.03.1982; опубл. 23.04.1984, бюл. №15

75. Постников Н.Н. Исследование процесса восстановления трикальцийфосфата углеродом / Н.Н.Постников // Исследования по прикладной химии. – М.-Л.: изд. АН СССР. – 1955. – С. 67-136.

76. Гельд П.В. Процессы высокотемпературного восстановления / П.В. Гельд, О.А. Есин. – Свердловск: Metallurgizdat. – 1957. – 645 с.

77. Вольфкович С.И. Исследование процесса термической диссоциации фосфата кальция в смеси с кремнеземом / С.И. Вольфкович, Р.Г. Азиев // ДАН СССР. – 1965. – Т. 162, № 6. – С. 1310-1313.

78. Вольфкович С.И. Физико-химические исследования восстановления расплавленных фосфоритов / С.И. Вольфкович, Р.Г. Азиев, Л.Т. Буганенко [и др.] // ДАН СССР. – 1970. – Т. 195, № 3. – С. 662-665.

79. Вольфкович С.И. Кинетическое исследование процесса восстановления расплавленного трикальцийфосфата / С.И. Вольфкович, Р.Г. Азиев, Н.И. Ерпулев // Журнал прикладной химии. – 1973. – № 8. – С. 1975-1978.

80. Азиев Р.Г. Исследования восстановления расплавленных фосфатов кальция углеродом / Р.Г. Азиев, С.И. Вольфкович, Н.И. Ерпулев // Вест. Московского ун-та. – 1973. – № 5. – С. 523-527.

81. Кушнир С.В. Термодинамика и механизм термического распада трикальцийфосфата / С.В. Кушнир // ДАН АН СССР. – 1973. – №3. – С. 652-655.

82. Полетаев Э.В. Исследование полиморфных превращений метафосфатов щелочных металлов по ИК-спектрам / Э.В. Полетаев, В.А. Урих // Третье Всесоюзное совещание по фосфатам. – Рига: Зинатне. – 1971. – С. 366.

83. Урих З.А. Термическая устойчивость метафосфатов одно-, двух- и трехвалентных металлов / З.А. Урих, З.В. Тихонов, Д.З. Серазетдинов, А.Б. Бектуров // Известия АН Каз.ССР. Серия хим. – 1972. – № 5. – С. 1-6.

84. Урих В.А. Исследование термической устойчивости конденсированных фосфатов : автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук : спец. 05.17.01 «Технология неорганических веществ» / Урих Вольдемар Александрович. – Алма-Ата. 1971. – 22 с.

85. Домбровский Н.М. Исследование термической устойчивости тринатрийфосфата / Н.М. Домбровский, В.В. Горносталя // Изд. АН СССР. Неорган. материалы. – 1973. – № 9. – С. 1604-1607.

86. Домбровский Н.М. Исследование термической устойчивости пирофосфатов щелочных металлов / Н.М. Домбровский, В.В. Горносталя // Реф. информация в вузах УССР. – Киев. – 1973. – Вып. 14. – С. 28.

87. Дзюба Е.Д. Образование конденсированных фосфатов при взаимодействии СаО и Р₄О₁₀. / Е.Д. Дзюба, В.В. Печковский, М.Т. Соколов, Л.П. Валюкевич // Ж. прикл. химии. – 1977. – Т. 50, №5. – С. 961-964.

88. Bredig, M. A., Franck H. H. and Fuldner H., 1932. Beitrage zur Kenntnis der Kalk-Phosphorsaure-Verbindungen I. Zeit. Elektrochem., vol. 38, P. 158.

89. Ершов В.А. Образование фосфида кальция при восстановлении фосфата кальция углеродом / В.А. Ершов // Журнал прикладной химии. – 1967. – Т. 40, №5. – С. 953-957.

90. Постников Н.И. Исследование диффузии в системе трикальцийфосфат – окись кальция – углерод с помощью радикалов и изотопов C^{14} , C^{45} и P^{32} / Н.И. Постников, А.Д. Михайлин // ДАН СССР. – 1958. Т. 120, № 2. – С. 378-380.

91. Крикливый Д.И. Механизм восстановления трикальцийфосфата / Д.И. Крикливый // Журнал прикладной химии. – 1984. – № 11. – С. 2409-2417.

92. Крикливый Д.И. О вторичной стадии восстановления трикальцийфосфата / Д.И. Крикливый, З.П. Весоловский, А.И. Климович // Журнал прикладной химии. – 1977. Т. 50, № 5. – С. 957-961.

93. Климович А.И. Влияние флюсующих добавок на восстановление трикальцийфосфата в твердой фазе / А.И. Климович, Д.И. Крикливый, З.П. Весоловский [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1976. Т. 49, № 1. – С. 198-201.

94. Весоловский З.П. Взаимодействие фосфора с окисью кальция / З.П. Весоловский, Д.И. Крикливый, А.И. Климович // Химическая промышленность. – 1976. – № 10. – С. 754-756.

95. А.с. 859291 СССР, МКИ³ С01В 25/02. Способ получения фосфорсодержащих газов / Крикливый Д.И. – №2649212/23-26; заявл. 31.07.1978; опубл. 30.08.1981, бюл. №32.

96. Крикливый Д.И. Термодинамические исследования восстановления трикальцийфосфатов в присутствии хлорида водорода / Д.И. Крикливый, А.Д. Калашникова, Т.Д. Мамонов // Укр. хим. журнал. – 1986. Т. 52, №1. – С. 21-23.

97. Крикливый Р.Д. Исследование раскислительного действия окислосвязывающих добавок в технологии получения фосфора/ Р.Д. Крикливый, О.С. Худоярова, Д.И. Крикливый // Сборник научных трудов по материалам Международной научной конференции «Рациональное использование природных ресурсов – основа устойчивого развития» Бельцы (Молдова), 2013. – С. 33-35.

98. Крикливий Р.Д. Забалансові фосфатні руди. Дослідження процесу переробки / Р.Д. Крикливий, Т.М. Василінич, Г.В. Сакалова, Д.І. Крикливий // Хімічна промисловість. – 2007. – №1. – С.16-18.

99. Краткий справочник химика [под ред. Рабиновича В.А.]. – Л.: Химия. – 1978. – 392 с.

100. Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот) / М.Е. Позин – ч. 2, изд. 4-е., испр. – Л., Изд-во «Химия», 1974. – 768 с.

101. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика /М.Х. Карапетьянц. – М.: Химия, 1975. – 584 с.

102. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций /В.А. Киреев. – М.:Химия. – 1970. – 520 с.

103. HSC Chemistry 6.0 [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <http://www.outotec.com/products/digital-solutions/hsc-chemistry/>

104. Ластухін Ю.О. Органічна хімія / Ю.О. Ластухін, С.А. Воронов. – Львів: Центр Європи, 2009. – 868 с.

105. Ковальчук О.В. Інтенсифікація процесів переробки фосфатів хлорвмісними компонентами/ О.В. Ковальчук, Р.Д. Крикливий, Н.М. Макодай // Збірник наукових праць Міжнародної науково-практичної конференції “Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин” – Черкаси, 2004. – С.76-77.

106. Крикливий Р.Д. Знешкодження відходів хлорпохідних сольовими системами/ Р.Д. Крикливий, О.В. Ковальчук// Тези доповідей Всеукр. СНК “Екологічна безпека довкілля”: – Ужгород. – 2002. – С.68.

107. Крикливий Р.Д. Термодинамічні дослідження відновлення трикальційфосфату метаном в присутності хлору /Р.Д. Крикливий // Вісник національного університету «Львівська політехніка». – 2005. – №536. – С. 11-14.

108. Патент на корисну модель 34754 Україна, МПК С 01 В 025/10. Спосіб одержання фосфоровмісних газів / Крикливий Р.Д., Сковрунська Т.П. – № U 2008 02361; заявл. 25.02.2008; опубл. 26.08.2008, бюл. №16.

109. Патент на корисну модель 34793 Україна, МПК С01 В 025/10. Спосіб

одержання хлоридів фосфору/ Крикливий Р.Д., Макодай Н.М., Сербін В.В. – №U 2008 03042; заявл. 11.03.2008; опубл. 26.08.2008, бюл. №16.

110. Якименко Л.М. Производство хлора, каустической соды и неорганических хлорпродуктов/ Л.М. Якименко. – М.: Химия, 1974. – 600 с.

111. Крикливий Р.Д. Дослідження впливу середовища на стійкість хлоридів фосфору /Р.Д. Крикливий // Вісник національного університету «Львівська політехніка». – 2005. – №529. – С. 49-53.

112. А.с. СССР 146298, МПК C01B25/10 Непрерывный способ получения хлоридов фосфора / Мухин Ю.В., Шубников А.П. и др. – № 731653/23; заявл. 23.05.1961; опубл. 01.01.1962. бюл. № 8.

113. Фурман А.А. Неорганические хлориды. М. Химия 1980. 416 с.

114. А.с. СССР 307061, МПК C01B25/10. Способ получения хлоридов фосфора / Тетеревков А.И., Борисова Н.С., Печковский В.В. – №1334197/23-26; заявл. 23.05. 1969; опубл. 21.06.1971, бюл. № 20

115. А.с. СССР 441239, МКИ³ C01B25/10. Способ получения треххлористого фосфора / Тетеревков А.И., Печковский В.В., Туманов В.В. и Фомина Е.А. – № 1748965/23-26; заявл. 30.08. 1974; опубл. 30.08.1975, бюл. №32.

116. Ковальчук О.В. Дослідження системи фосфат-метан-хлоралкани/ О.В. Ковальчук, Р.Д. Крикливий // Збірник наукових праць «Актуальні питання географ., хімічних і біол.наук. Осн. наук. проблеми та перспективи дослідження». – Вінниця, 2004. – С. 136-137.

117. Петрук В.Г. Дослідження взаємодії трикальційфосфату з тетрахлорометаном та оксохлоридом вуглецю / В.Г. Петрук, Г.Д. Петрук, Р.Д. Крикливий // Вісник Черкаського державного технологічного університету. – 2017. – № 1. – С. 70-76.

118. Гиллебранд В. Ф. Практическое руководство по неорганическому анализу / В.Ф.Гиллебранд, Г.Э.Лендель, Г.А.Брайт; пер. с англ. под ред. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия. – 1966. – 1111 с.

119. Федоров А.А. Аналитическая химия фосфора/ Федоров А.А., Черняховская Ф.В., Вернидуб А.С., Ананьевская М.П., и др. – М.: Наука, 1974 – 220 с.

120. Ковальчук О.В. Фізико-хімічні дослідження системи фосфат-відновник-хлоралкани// О.В. Ковальчук, Р.Д. Крикливий // Збірник наукових праць XVI Укр. конф. з неорганічної хімії. – Ужгород, 2004.– С.234.

121. 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.

122. PetrukR.V., PetrukG.D., BezvozyukI.I., KrikliiviiR.D. The studyof environmentally friendlytechnological aspectsof recoveryof domesticphosphate // Journal «Chemistry&Chemical Technology» Vol.9, No.4, 2015. – P.252-259.

123. Крикливий Р.Д. Дослідження значення СаО в процесі відновлення трикальційфосфату/ Р.Д. Крикливий, Є.П.Делян, Д.І.Крикливий // Збірник наукових праць III Української науково-технічної конференції з технології неорганічних речовин “Сучасні проблеми технології неорганічних речовин” .– Дніпропетровськ 2006. – С. 66-67.

124. Ковальчук О.В. Кристалохімічні аспекти термічного розкладу фосфатів/ О.В. Ковальчук, Р.Д. Крикливий // Збірник наукових праць Міжнародної науково-практичної конференції «Структурна релаксація у твердих тілах». – Вінниця, 2006. – С.213.

125. Патент на корисну модель 62454 Україна, МПК С 01 В 025/10. Спосіб переробки фосфатної сировини/ Крикливий Р.Д., Крикливий Д.І. – № U 2011 02206; заявл. 25.02.2011; опубл.25.08.2011, бюл. №16.

126. Павлюченко М.М. Гетерогенные химические реакции / М.М. Павлюченко, Е.А. Продан // Минск: АН БССР, 1965. – 140 с.

127. Казеев С.А. Кинетика в применении к металлоредению / С.А. Казеев. – М.: Оборонгиз, 1956. – 230 с.

128. Болдырев В.В. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ /В.В. Болдырев. – Томск.: Изд. Томского университета, 1958. – 148 с.

129. Позин М.Е. Физико-химические основы неорганической технологии/ Позин М.Е., Зинюк Р.Ю. – Л.: Химия, 1985. – С. 209 – 210.

130. Теорія процесів виробництв неорганічних речовин : [Навч. посібник] / Астрелін І.М., Запольський А.К., Супрунчук В.І., Прокоф'єва Г.М. – К.: Вища школа, 1992.– 399 с.

131. Продан Е.А. Неорганическая топочимия/ Продан Е.А. – Минск: Наука и техника, 1986.–240 с.

132. Розовский Ф.Я. Кинетика топочимических реакцій/ Розовский Ф.Я. – М.: Химия, 1974.–224 с.

134. Патент на корисну модель 62456 Україна, МПК С 01 В 025/18. Спосіб одержання фосфатної кислоти/ Крикливий Р.Д., Крикливий Д.І. – № U 2011 02208; заявл. 25.02.2011; опубл.25.08.2011, бюл. №16.

135. Патент на корисну модель 62455 Україна, МПК С 01 В 25/00. Спосіб одержання хлороксиду фосфору/ Крикливий Р.Д. – № U 2011 02207; заявл. 25.02.2011; опубл. 25.08.2011, бюл. №16.

136. Крикливий Р.Д. Одержання та оцінка якості в'язучих речовин при переробці фосфатної сировини /Р.Д. Крикливий // Науково-технічний збірник ВНТУ «Сучасні технології, матеріали і конструкції у будівництві».– 2012. – №1. – С. 42-45.

137. Центр супроводу державних закупівель[Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: https://tendergid.ua/ua/тендери/енергетика_нафтопродукти_паливо/код_08_91_11-00_00_-_фосфати_кальцію_фосфати_алюмінієво-кальцієві_природні_646262.html.

138. Центр супроводу державних закупівель[Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: https://tendergid.ua/ua/тендери/енергетика_нафтопродукти_паливо/хлор_рідкий_згідно_додатку_4_тендерної_документації_20_13_2_724053.html.

139. Центр супроводу державних закупівель[Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: https://tendergid.ua/ua/тендери/будівництво/код_23_52_1_44921000-2_-_вапно_негашене_гашене_та_гідралічне_вапно_670574.html.

140. ALL.BIZ [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://kiev.all.biz/plavikovyj-shpat-g1508868#.WdyaJNSLTGh>

141. Конвертер [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <https://www.translatorscafe.com/unit-converter/ru/energy/4-15/килоджоуль-киловатт-час/>

142. PromPortal.su [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <http://moscow.promportal.su/goods/5263968/fosfor-hlorokisj-tehn.htm>

143. Курс валют НБУ [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <http://finance.i.ua/nbu/>.

144. НАК Нафтогаз [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <http://www.naftogaz.com/www/3/nakweb.nsf/0/486E117B34CF13EEC2257BCE0041B995?OpenDocument>

145. Мінфін. Нормативні документи [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <http://index.minfin.com.ua/rfc/?nkrel142>.

146. Пром [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <http://prom.ua/p36162542-ortofosfornaya-kislota-teh.html>.

ДОДАТОК А

Ca3(PO4)2(B)+8CH4(g)+3Cl2(g)=3CaCl2+P2(g)+8CO(g)+16H2(g) (2.1)					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
400	1623,208	1912,101	858,367	7,932E-113	-112,101
500	1650,818	1973,875	663,880	4,356E-070	-69,361
600	1674,580	2017,301	464,199	3,842E-041	-40,415
700	1694,826	2048,577	260,823	3,432E-020	-19,464
800	1712,006	2071,559	54,759	2,656E-004	-3,576
900	1726,666	2088,852	-153,301	7,908E+008	8,898
1000	1739,270	2102,149	-362,879	9,045E+018	18,956
Ca3(PO4)2(B)	Extrapolated from			398,000	K
Ca3(PO4)2(B)+8CO(g)+3Cl2(g)=3CaCl2+P2(g)+8CO2(g) (2.2)					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
400	-384,479	-231,682	-291,806	1,285E+038	38,109
500	-380,820	-223,622	-269,009	1,275E+028	28,106
600	-375,009	-213,079	-247,162	3,305E+021	21,519
700	-367,484	-201,510	-226,427	7,899E+016	16,898
800	-358,522	-189,563	-206,872	3,224E+013	13,508
900	-348,244	-177,473	-188,519	8,755E+010	10,942
1000	-336,612	-165,230	-171,382	8,971E+008	8,953
Ca3(PO4)2(B)	Extrapolated from			398,000	K
Ca3(PO4)2(B)+8H2(g)+3Cl2(g)=3CaCl2+P2(g)+8H2O(g) (2.3)					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
400	-59,548	92,812	-96,673	4,220E+012	12,625
500	-61,897	87,529	-105,662	1,095E+011	11,039
600	-63,273	84,993	-114,269	8,889E+009	9,949
700	-63,666	84,368	-122,724	1,440E+009	9,159
800	-62,991	85,252	-131,193	3,687E+008	8,567
900	-61,072	87,498	-139,819	1,305E+008	8,116
1000	-57,732	91,003	-148,734	5,885E+007	7,770
Ca3(PO4)2(B)	Extrapolated from			398,000	K
Ca3(PO4)2(B)+8CH4(g)+6Cl2(g)=3CaCl2+2PCl3(g)+8CO(g)+16H2(g) (2.4)					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
400	901,338	1651,387	240,783	3,583E-032	-31,446
500	930,261	1716,085	72,219	2,849E-008	-7,545
600	955,427	1762,068	-101,814	7,319E+008	8,864
700	977,122	1795,577	-279,782	7,574E+020	20,879
800	995,771	1820,521	-460,645	1,201E+030	30,080
900	1011,906	1839,551	-643,690	2,301E+037	37,362
1000	1025,982	1854,398	-828,417	1,886E+043	43,276
Ca3(PO4)2(B)	Extrapolated from			398,000	K

Ca₃(PO₄)₂(B)+8CO(g)+6Cl₂(g)=3CaCl₂+2PCl₃(g)+8CO₂(g) (2.5)					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
400	-1106,348	-492,396	-909,389	5,807E+118	118,764
500	-1101,377	-481,413	-860,671	8,340E+089	89,921
600	-1094,162	-468,311	-813,175	6,296E+070	70,799
700	-1085,188	-454,510	-767,031	1,743E+057	57,241
800	-1074,757	-440,601	-722,276	1,458E+047	47,164
900	-1063,005	-426,774	-678,908	2,547E+039	39,406
1000	-1049,901	-412,980	-636,920	1,871E+033	33,272
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (B)	Extrapolated from			398,000	K
Ca₃(PO₄)₂(B)+8H₂(g)+6Cl₂(g)=3CaCl₂+2PCl₃(g)+8H₂O(g) (2.6)					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
400	-779,039	-160,945	-730,755	1,764E+127	127,246
500	-781,418	-167,902	-714,257	1,906E+093	93,280
600	-782,454	-170,261	-697,323	7,160E+072	72,855
700	-782,426	-170,239	-680,283	1,694E+059	59,229
800	-781,370	-168,632	-663,328	3,179E+049	49,502
900	-779,226	-165,786	-646,597	1,667E+042	42,222
1000	-775,832	-161,803	-630,209	3,797E+036	36,579
400	-771,020	-156,748	-614,273	1,227E+032	32,089
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (B)	Extrapolated from			398,000	K
Ca₃(PO₄)₂(B)+2CH₄(g)+6Cl₂(g)=3CaCl₂+2PCl₃(g)+2CO₂(g)+4H₂O(g) (2.7)					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
400	-449,359	184,583	-504,734	7,750E+087	87,889
500	-441,961	205,797	-524,280	2,949E+068	68,470
600	-434,006	223,537	-545,775	1,051E+057	57,021
700	-425,897	238,320	-568,889	3,391E+049	49,530
800	-417,702	250,951	-593,367	1,911E+044	44,281
900	-409,360	262,087	-619,029	2,641E+040	40,422
1000	-400,691	272,292	-645,754	3,032E+037	37,482
400	-391,490	281,981	-673,471	1,519E+035	35,181
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (B)	Extrapolated from			398,000	K
Ca₃(PO₄)₂(B)+8CH₃Cl(g)+4HCl(g)=3CaCl₂+2PCl₃(g)+8CO(g)+14H₂(g) (2.12)					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
400	1310,758	1502,627	859,970	1,792E-150	-149,747
500	1341,568	1591,568	704,940	8,641E-093	-92,063
600	1368,013	1650,752	542,636	2,025E-057	-56,694
700	1390,554	1691,951	375,384	2,076E-033	-32,683
800	1409,825	1721,715	204,625	5,363E-016	-15,271
900	1426,484	1743,993	31,289	9,054E-003	-2,043
1000	1441,213	1761,360	-144,011	2,285E+008	8,359
400	1454,540	1775,413	-320,873	5,782E+016	16,762
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (B)	Extrapolated from			398,000	K

Ca₃(PO₄)₂(B)+3SiO₂+ 5CH₃Cl(g)+HCl(g)=3CaSiO₃+5CO(g) + 8H₂(g)+ 2PCl₃(g) (2.13)						
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)	
K	kJ	J/K	kJ			
400	1345,809	1236,111	851,364	6,516E-112	-111,186	
500	1361,874	1272,048	725,850	1,461E-076	-75,835	
600	1375,684	1297,291	597,309	9,892E-053	-52,005	
700	1387,154	1315,018	466,641	1,499E-035	-34,824	
800	1396,334	1327,310	334,486	1,440E-022	-21,842	
900	1402,716	1334,785	201,410	2,039E-012	-11,691	
1000	1411,536	1344,085	67,451	2,995E-004	-3,524	
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (B)	Extrapolated from			398,000	K	
Ca₃(PO₄)₂(B)+3SiO₂+ 5CH₂Cl₂(g)=3CaSiO₃+5CO(g)+ 3H₂(g) +4HCl(g)+ 2PCl₃(g) (2.14)						
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)	
K	kJ	J/K	kJ			
400	938,011	1322,281	409,098	3,739E-054	-53,427	
500	948,629	1346,067	275,595	1,608E-029	-28,794	
600	957,001	1361,392	140,165	6,259E-013	-12,203	
700	963,284	1371,117	3,503	5,478E-001	-0,261	
800	967,811	1377,184	-133,937	5,571E+008	8,746	
900	970,342	1380,124	-271,770	5,949E+015	15,774	
1000	975,371	1385,429	-410,058	2,636E+021	21,421	
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (B)	Extrapolated from			398,000	K	
Ca₃(PO₄)₂(B)+3SiO₂+ 5CHCl₃(g)=3CaSiO₃+5CO(g)+ 5HCl(g) + 2PCl₅(g) (2.15)						
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)	
K	kJ	J/K	kJ			
400	705,602	1085,756	271,300	3,706E-036	-35,431	
500	711,105	1098,112	162,049	1,173E-017	-16,931	
600	714,757	1104,820	51,865	3,051E-005	-4,516	
700	716,618	1107,724	-58,788	2,439E+004	4,387	
800	716,797	1107,987	-169,593	1,186E+011	11,074	
900	714,818	1105,607	-280,228	1,842E+016	16,265	
1000	715,888	1106,736	-390,848	2,615E+020	20,418	
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (B)	Extrapolated from			398,000	K	
Ca₃(PO₄)₂(B)+2PCl₃(g)+ 8CH₄(g)=3CaCl₂+ 8CO(g)+ 16H₂(g) + 2P₂(g) (2.16)						
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)	
K	kJ	J/K	kJ			
400	2345,077	2172,814	1475,951	1,756E-193	-192,756	
500	2371,375	2231,666	1255,542	6,660E-132	-131,176	
600	2393,733	2272,533	1030,213	2,016E-090	-89,695	
700	2412,531	2301,577	801,427	1,555E-060	-59,808	
800	2428,242	2322,597	570,164	5,875E-038	-37,231	
900	2441,426	2338,153	337,089	2,718E-020	-19,566	
1000	2452,558	2349,899	102,660	4,337E-006	-5,363	
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (B)	Extrapolated from			398,000	K	

CaSiO₃+PCl₅(g)=CaCl₂+ SiO₂+POCl₃(g) (2.17)					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
400	-254,878	26,594	-265,515	4,738E+034	34,676
500	-254,931	26,476	-268,169	1,042E+028	28,018
600	-254,887	26,550	-270,817	3,791E+023	23,579
700	-254,604	26,981	-273,491	2,569E+020	20,410
800	-253,973	27,818	-276,227	1,090E+018	18,037
900	-252,675	29,363	-279,102	1,585E+016	16,200
1000	-252,336	29,718	-282,054	5,423E+014	14,734

2Ca₃(PO₄)₂(B)+ 10CH₄(g)+6Cl₂(g)=6CaCl₂+ P₄O₆(g) +20H₂(g)+10CO(g) (2.18)					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
400	773,302	1023,170	364,034	2,872E-048	-47,542
500	791,404	1063,694	259,557	7,622E-028	-27,118
600	806,294	1090,933	151,735	6,155E-014	-13,211
700	818,007	1109,049	41,673	7,764E-004	-3,110
800	826,729	1120,738	-69,861	3,646E+004	4,562
900	832,779	1127,893	-182,325	3,826E+010	10,583
1000	836,453	1131,784	-295,332	2,678E+015	15,428
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (B)	Extrapolated from			398,000	K

2Ca₃(PO₄)₂(B) +10CO(g)+ 6Cl₂(g)=6CaCl₂+P₄O₆(g)+10CO₂(g) (2.19)					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
400	-481,502	-316,695	-354,824	2,184E+046	46,339
500	-478,370	-309,742	-323,499	6,289E+033	33,799
600	-474,698	-303,055	-292,866	3,150E+025	25,498
700	-470,937	-297,255	-262,858	4,134E+019	19,616
800	-467,351	-292,464	-233,381	1,736E+015	15,239
900	-464,040	-288,560	-204,336	7,250E+011	11,860
1000	-460,974	-285,327	-175,646	1,498E+009	9,176
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (B)	Extrapolated from			398,000	K

2Ca₃(PO₄)₂(B) +10H₂(g)+ 6Cl₂(g)=6CaCl₂+P₄O₆(g)+10H₂O(g) (2.20)					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
400	-278,421	-113,886	-232,867	2,581E+030	30,412
500	-279,043	-115,272	-221,407	1,356E+023	23,132
600	-279,864	-116,760	-209,808	1,849E+018	18,267
700	-281,050	-118,581	-198,044	6,018E+014	14,779
800	-282,645	-120,704	-186,081	1,415E+012	12,151
900	-284,557	-122,953	-173,899	1,241E+010	10,094
1000	-286,673	-125,182	-161,491	2,730E+008	8,436
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (B)	Extrapolated from			398,000	K

P4O6(g) + 6Cl2(g) + 6H2(g) = 4PCl3(g) + 6H2O(g) (2.21)					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
400	-1007,52	-112,233	-962,631	5,214E+125	125,717
500	-1012,84	-124,080	-950,804	2,178E+099	99,338
600	-1018,60	-134,569	-937,860	4,517E+081	81,655
700	-1024,53	-143,707	-923,936	8,926E+068	68,951
800	-1030,43	-151,587	-909,161	2,328E+059	59,367
900	-1036,15	-158,331	-893,656	7,426E+051	51,871
1000	-1041,59	-164,067	-877,529	6,938E+045	45,841

P4O6(g) + 6Cl2(g) + 6CO(g) = 4PCl3(g) + 6CO2(g) (2.22)					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
400	-1251,22	-355,603	-1108,98	6,761E+144	144,830
500	-1252,03	-357,443	-1073,31	1,373E+112	112,138
600	-1252,40	-358,123	-1037,53	2,150E+090	90,333
700	-1252,39	-358,116	-1001,71	5,688E+074	74,755
800	-1252,07	-357,698	-965,92	1,184E+063	63,073
900	-1251,53	-357,058	-930,181	9,790E+053	53,991
1000	-1250,75	-356,242	-894,514	5,352E+046	46,729

P4O6(g) + 6Cl2(g) + 6CH4(g) = 4PCl3(g) + 6CO(g) + 12H2(g) (2.23)					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
400	254,543	1252,234	-246,351	1,489E+032	32,173
500	271,692	1290,680	-373,648	1,091E+039	39,038
600	284,788	1314,662	-504,009	7,613E+043	43,882
700	294,339	1329,450	-636,276	3,044E+047	47,483
800	300,818	1338,143	-769,697	1,821E+050	50,260
900	304,649	1342,685	-903,767	2,868E+052	52,458
1000	306,155	1344,292	-1038,13	1,703E+054	54,231

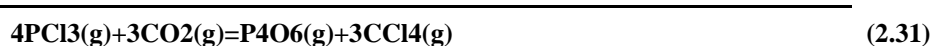
4PCl3(g) + 6CO(g) = P4O6(g) + 3CCl4(g) + 3C (2.26)					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
400	-73,077	-1135,489	381,118	1,686E-050	-49,773
500	-71,183	-1131,373	494,503	2,164E-052	-51,665
600	-67,090	-1123,959	607,286	1,339E-053	-52,873
700	-61,553	-1115,446	719,259	2,107E-054	-53,676
800	-55,134	-1106,885	830,374	5,993E-055	-54,222
900	-48,227	-1098,754	940,651	2,520E-055	-54,599
1000	-41,022	-1091,164	1050,143	1,385E-055	-54,858

2PCl3(g)+3CO(g)=P2(g)+3COCl2(g) (2.27)					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
400	392,393	-152,547	453,412	6,103E-060	-59,214
500	391,324	-154,964	468,806	1,047E-049	-48,980
600	390,871	-155,804	484,353	6,758E-043	-42,170
700	390,847	-155,848	499,940	4,908E-038	-37,309
800	391,091	-155,525	515,511	2,177E-034	-33,662
900	391,493	-155,053	531,040	1,502E-031	-30,823
1000	392,007	-154,512	546,519	2,821E-029	-28,550

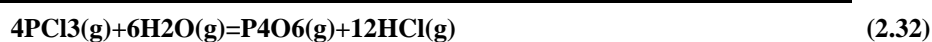
2PCl3(g)+3H2(g)=P2(g)+6HCl(g) (2.28)					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
400	166,377	316,151	39,916	6,124E-006	-5,213
500	163,247	309,178	8,658	1,246E-001	-0,905
600	159,940	303,151	-21,951	8,150E+001	1,911
700	156,594	297,994	-52,001	7,598E+003	3,881
800	153,313	293,610	-81,575	2,122E+005	5,327
900	150,192	289,932	-110,747	2,680E+006	6,428
1000	147,266	286,848	-139,582	1,957E+007	7,292

4PCl3(g)+3CH4(g)=2P2(g)+3C+12HCl(g) (2.29)					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
400	565,677	900,867	205,330	1,529E-027	-26,816
500	567,562	905,133	114,996	9,671E-013	-12,015
600	568,133	906,207	24,409	7,497E-003	-2,125
700	567,591	905,392	-66,183	8,691E+004	4,939
800	566,117	903,436	-156,632	1,690E+010	10,228
900	563,934	900,872	-246,851	2,128E+014	14,328
1000	561,180	897,975	-336,795	3,925E+017	17,594

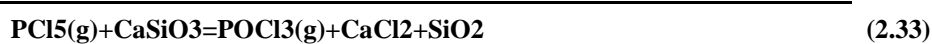
PCl5(g)+CH4(g)=PCl3(g)+CH3Cl(g)+HCl(g) (2.30)					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
400	-13,891	177,089	-84,727	1,162E+011	11,065
500	-14,747	175,182	-102,338	4,921E+010	10,692
600	-15,654	173,529	-119,772	2,679E+010	10,428
700	-16,622	172,039	-137,049	1,689E+010	10,228
800	-17,658	170,656	-154,183	1,169E+010	10,068
900	-18,767	169,351	-171,183	8,630E+009	9,936
1000	-19,949	168,106	-188,055	6,665E+009	9,824



T K	deltaH kJ	deltaS J/K	deltaG kJ	K	Log(K)
400	446,881	-600,135	686,935	1,941E-090	-89,712
500	449,613	-594,088	746,657	9,790E-079	-78,009
600	453,253	-587,471	805,735	7,058E-071	-70,151
700	457,411	-581,068	864,159	3,238E-065	-64,490
800	461,822	-575,180	921,966	6,263E-061	-60,203
900	466,314	-569,890	979,215	1,456E-057	-56,837
1000	470,787	-565,176	1035,963	7,626E-055	-54,118



T K	deltaH kJ	deltaS J/K	deltaG kJ	K	Log(K)
400	-103,461	223,107	-192,704	1,468E+025	25,167
500	-101,776	226,856	-215,203	3,048E+022	22,484
600	-99,825	230,406	-238,069	5,339E+020	20,727
700	-97,690	233,695	-261,276	3,150E+019	19,498
800	-95,415	236,730	-284,799	3,954E+018	18,597
900	-92,982	239,593	-308,616	8,187E+017	17,913
1000	-90,448	242,263	-332,711	2,402E+017	17,380

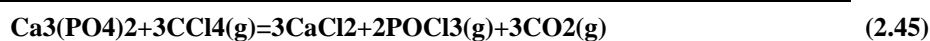


T K	deltaH kJ	deltaS J/K	deltaG kJ	K	Log(K)
400	-254,878	26,594	-265,515	4,738E+034	34,676
500	-254,931	26,476	-268,169	1,042E+028	28,018
600	-254,887	26,550	-270,817	3,791E+023	23,579
700	-254,604	26,981	-273,491	2,569E+020	20,410
800	-253,973	27,818	-276,227	1,090E+018	18,037
900	-252,675	29,363	-279,102	1,585E+016	16,200
1000	-252,336	29,718	-282,054	5,423E+014	14,734



T K	deltaH kJ	deltaS J/K	deltaG kJ	K	Log(K)
400	-12,818	96,786	-51,533	5,371E+006	6,730
500	-7,693	108,159	-61,772	2,843E+006	6,454
600	-1,256	119,864	-73,174	2,349E+006	6,371
700	6,206	131,347	-85,737	2,502E+006	6,398
800	14,576	142,511	-99,433	3,110E+006	6,493
900	23,837	153,409	-114,231	4,269E+006	6,630
1000	34,000	164,107	-130,108	6,262E+006	6,797

Ca₃(PO₄)₂(B) Extrapolated from 398,000 K



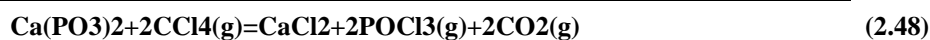
T K	deltaH kJ	deltaS J/K	deltaG kJ	K	Log(K)
400	-276,336	459,228	-460,027	1,198E+060	60,078
500	-274,855	462,560	-506,135	7,586E+052	52,880
600	-274,072	464,009	-552,477	1,263E+048	48,101
700	-273,992	464,144	-598,894	4,940E+044	44,694
800	-274,571	463,381	-645,276	1,367E+042	42,136
900	-275,681	462,079	-691,552	1,380E+040	40,140
1000	-277,196	460,486	-737,682	3,434E+038	38,536



T K	deltaH kJ	deltaS J/K	deltaG kJ	K	Log(K)
400	-320,746	38,669	-336,213	8,102E+043	43,909
500	-315,344	50,704	-340,695	3,937E+035	35,595
600	-309,967	60,517	-346,278	1,408E+030	30,149
700	-305,216	67,858	-352,716	2,100E+026	26,322
800	-301,337	73,051	-359,777	3,112E+023	23,493
900	-298,388	76,535	-367,269	2,077E+021	21,318
1000	-296,364	78,676	-375,040	3,906E+019	19,592



T K	deltaH kJ	deltaS J/K	deltaG kJ	K	Log(K)
400	-175,740	40,349	-191,880	1,145E+025	25,059
500	-174,702	42,675	-196,040	3,033E+020	20,482
600	-173,877	44,184	-200,388	2,797E+017	17,447
700	-173,179	45,263	-204,863	1,942E+015	15,288
800	-172,513	46,151	-209,434	4,740E+013	13,676
900	-171,745	47,053	-214,093	2,671E+012	12,427
1000	-170,758	48,091	-218,849	2,707E+011	11,432



T K	deltaH kJ	deltaS J/K	deltaG kJ	K	Log(K)
400	-28,093	419,719	-275,981	3,932E+025	25,595
500	-29,832	415,871	-300,768	6,942E+024	24,841
600	-32,150	411,658	-320,104	2,012E+024	24,304
700	-34,795	407,584	-356,670	7,735E+023	23,888
800	-37,646	403,780	-383,357	3,559E+023	23,551
900	-40,614	400,285	-409,871	1,853E+023	23,268
1000	-43,635	397,102	-434,737	1,056E+023	23,024

Ca₃(PO₄)₂+6COCl₂(g)=3CaCl₂+2POCl₃(g)+6CO₂(g) (2.49)					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
400	-421,724	330,010	-553,728	2,068E+072	72,316
500	-418,812	336,539	-587,081	2,173E+061	61,337
600	-416,658	340,488	-620,951	1,156E+054	54,063
700	-415,260	342,657	-655,120	7,757E+048	48,890
800	-414,539	343,628	-689,442	1,046E+045	45,020
900	-414,366	343,838	-723,820	1,030E+042	42,013
1000	-414,602	343,593	-758,195	4,049E+039	39,607

Ca₃(PO₄)₂(B)+COCl₂(g)=Ca₂P₂O₇+CaCl₂+CO₂(g) (2.50)					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
400	-183,839	-0,102	-183,798	1,008E+024	24,004
500	-178,653	11,399	-184,353	1,823E+019	19,261
600	-172,010	23,477	-186,096	1,594E+016	16,202
700	-164,207	35,484	-189,045	1,282E+014	14,108
800	-155,363	47,278	-193,185	4,119E+012	12,615
900	-145,506	58,876	-198,494	3,321E+011	11,521
1000	-134,632	70,323	-204,955	5,089E+010	10,707

Ca₂P₂O₇+COCl₂(g)=Ca(PO₃)₂+CaCl₂+CO₂(g) (2.51)					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
400	-112,101	-1,362	-111,557	3,707E+014	14,569
500	-111,344	0,334	-111,511	4,471E+011	11,650
600	-110,703	1,505	-111,606	5,212E+009	9,717
700	-110,134	2,383	-111,802	2,205E+008	8,343
800	-109,584	3,117	-112,078	2,082E+007	7,319
900	-108,987	3,820	-112,425	3,354E+006	6,526
1000	-108,280	4,563	-112,843	7,849E+005	5,895

Ca(PO₃)₂+4COCl₂(g)=CaCl₂+4CO₂(g)+2POCl₃(g) (2.52)					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
400	-125,019	333,574	-258,448	5,658E+033	33,753
500	-125,804	331,856	-291,732	3,017E+030	30,480
600	-127,207	329,311	-324,793	1,897E+028	28,278
700	-128,973	326,593	-357,589	4,851E+026	26,686
800	-130,958	323,945	-390,114	2,978E+025	25,474
900	-133,071	321,458	-422,383	3,285E+024	24,517
1000	-135,239	319,174	-454,413	5,471E+023	23,738



T K	deltaH kJ	deltaS J/K	deltaG kJ	K	Log(K)
400	-262,753	364,542	-408,570	2,281E+053	53,358
500	-264,151	361,452	-444,877	3,019E+046	46,480
600	-266,078	357,949	-480,847	7,328E+041	41,865
700	-268,253	354,600	-516,473	3,490E+038	38,543
800	-270,514	351,581	-551,778	1,073E+036	36,030
900	-272,716	348,985	-586,803	1,148E+034	34,060
1000	-274,745	346,846	-621,591	2,960E+032	32,471



T K	deltaH kJ	deltaS J/K	deltaG kJ	K	Log(K)
400	89,696	-142,820	146,824	6,685E-020	-19,175
500	86,139	-150,751	161,515	1,334E-017	-16,875
600	82,489	-157,404	176,932	3,939E-016	-15,405
700	78,824	-163,054	192,962	3,979E-015	-14,400
800	75,187	-167,911	209,516	2,084E-014	-13,681
900	71,599	-172,138	226,523	7,109E-014	-13,148
1000	68,069	-175,858	243,927	1,809E-013	-12,742

POCl₃ Extrapolated from 400,000 K

PCl₅ Extrapolated from 400,000 K



T K	deltaH kJ	deltaS J/K	deltaG kJ	K	Log(K)
400	20,617	-92,946	57,795	2,832E-008	-7,548
500	19,077	-96,379	67,266	9,379E-008	-7,028
600	17,480	-99,289	77,054	1,956E-007	-6,709
700	15,868	-101,775	87,110	3,157E-007	-6,501
800	14,266	-103,914	97,397	4,366E-007	-6,360
900	12,685	-105,776	107,884	5,471E-007	-6,262
1000	11,134	-107,411	118,545	6,417E-007	-6,193

POCl₃ Extrapolated from 400,000 K

PCl₅ Extrapolated from 400,000 K

УКРАЇНА

UKRAINE

ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

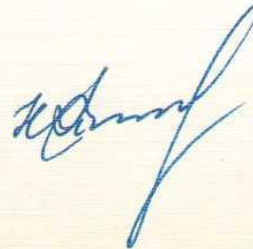
№ 62456

СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі **25.08.2011.**

Голова Державної служби
інтелектуальної власності України



М.В. Паладій





ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA (11) 62456 (13) U
(51) МПК
C01B 25/18 (2006.01)

ОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ

1

2

(21) u201102208

(22) 25.02.2011

(24) 25.08.2011

(46) 25.08.2011, Бюл.№ 16, 2011 р.

(72) КРИКЛИВИЙ РОСТИСЛАВ ДМИТРОВИЧ,

КРИКЛИВИЙ ДМИТРО ІЗOTOBИЧ

(73) КРИКЛИВИЙ РОСТИСЛАВ

КРИКЛИВИЙ ДМИТРО ІЗOTOBИЧ

ДМИТРОВИЧ,

ДМИТРОВИЧ,

(57) Спосіб одержання фосфорної кислоти, що включає відгонку фосфору із фосфатної сировини, його спалювання, конденсацію та поглинання P_2O_5 водним розчином, який відрізняється тим, що відгонку фосфору із фосфатної сировини проводять галоїдоангідрідами карбону при 300-700 °С і одержані газофазні продукти гідролізують концентрованою фосфатною кислотою при підвищених температурах.

Корисна модель належить до галузі хімії і може бути використана в технології одержання фосфорної кислоти із фосфатної сировини, що вміщує не менше 10 % P_2O_5 .

Відомий спосіб одержання фосфорної кислоти екстракційним методом шляхом взаємодії апатитів із сульфатною кислотою, що включає осадження фосфогіпсу і відділення H_3PO_4 від твердих продуктів [Позин М.Е. Технология минеральных солей. Ч. 2.-Л.:Химия, 1974.- 768 с.].

Недоліками відомого способу є: висока вартість кислоти внаслідок використання високоякісної фосфатної сировини - апатиту та сульфатної кислоти, наявність великої кількості твердих відходів - фосфогіпсів.

Найближчим за технічною суттю способом, що заявляється, є спосіб одержання фосфорної кислоти термічним способом, шляхом відновлення фосфатної сировини коксом, конденсації фосфору, спалювання фосфору в атмосфері повітря і подальшого поглинання фосфор(V) оксиду водою. [Постников Н. Н. Термическая фосфорная кислота. М.:Химия, 1970. - 304 с].

Недоліками відомого способу є його висока собівартість внаслідок значних затрат на одержання елементного фосфору, наявність високоякісної фосфатної сировини із вмістом P_2O_5 не менше 21 %, та великої кількості твердофазних відходів, питання переробки яких до останнього часу не вирішено.

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу одержання фосфорної кислоти, в якому зменшилися б вимоги до фосфатної сировини, розширилась сировинна база, комплексно використовувались всі складові компоненти сировини.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі одержання фосфорної кислоти, який включає відгонку фосфору із фосфатної сировини, проводять галоїдоангідрідами карбону при 300-700 °С і одержані газофазні продукти гідролізують концентрованою фосфатною кислотою при підвищених температурах.

На кресленні показано технологічну схему переробки фосфатної сировини, яка містить топку спалювання алканів хлором 1, бункер-дозатор фосфориту 2, шнековий реактор 3, електрофільтр 4, гідролізатори хлороксиду фосфору 5, напірний бак з H_3PO_4 6, відстійник 7, насос для перекачування H_3PO_4 8, теплообмінник 9, гідрозатвор 10, ємкість поглинання кислих газів 11, ємкість содового розчину 12, напірний бак 13, насос содового розчину 14, теплообмінник 15.

Спосіб здійснюється наступним чином: фосфатну сировину (фосфати кальцію, алюмінію, заліза чи інших металів) з бункера-дозатора фосфориту 2 завантажують у реактор 3 обертового, карусельного чи іншого типу, куди прямоютоком із каталізаторної ємкості-топки 1 подають продукти згоряння вуглеводневої сировини у хлорі. У реакційній зоні реактора при 300-700 °С відбувається відгонка хлороксиду фосфору за рахунок реакцій обміну між фосфатом і хлорангідрідом карбону. Процеси відбуваються із значними екзоефектами, що вимагає підведення охолоджувальних агентів - теплообмінник 15. Одержаний $POCl_3$ очищують від твердих частинок в електрофільтрі 4, охолоджують і гідролізують в розчині концентрованої фосфорної кислоти, яка надходить з напірного бака 6 при температурі вище 50 °С у гідролізаторах хлороксиду фосфору 5, звідки H_3PO_4 направляють у відстійник 7, і за до-

UA (11) 62456 (13) U

3

62456

4

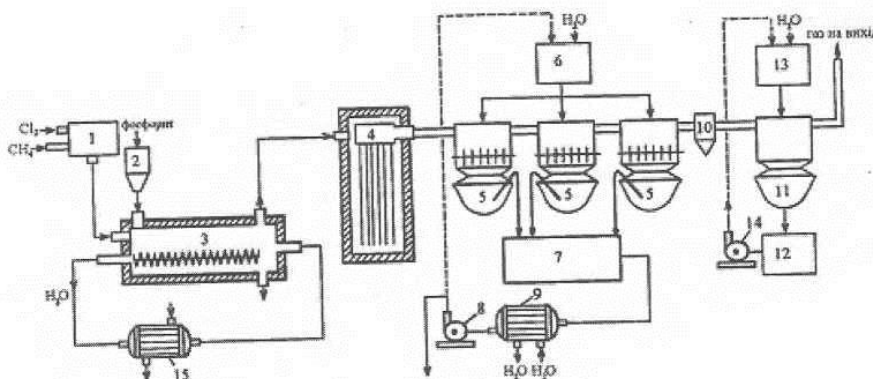
помогою насоса 8, після охолодження у теплообміннику 9, подається в напірний бак 6. За рахунок використання дії високої температури та високих концентрацій H_3PO_4 ступінь відгонки хлороводню з розчину H_3PO_4 складає 95-98 %. З твердого залишку, що вміщує хлориди металів та SiC_2 вилугтовують хлориди і подають на електроліз для одержання елементного хлору. Хлороводень, що відганяється при гідролізі $POCl_3$, через гідрозатор 10 поглинають содовим розчином у ємності поглинання кислих газів 11, після концентрування якого розчин піддається електролізу. Хлор в запропонованій технології є проміжним продуктом і знаходиться в обороті.

Приклад 1. Беруть 5 г $FePO_4$, завантажують у реактор, в каталізаторній ємності спалюють в атмосфері хлору 1,12 л природного газу (СНД продукти спалювання пропускають через реакційну зону при температурі 300-700 °С протягом однієї години, одержаний $POCl_3$ гідролізують. В результаті одержують 3,24 г H_3PO_4 і в твердій фазі 5,38 г $FeCl_3$. Ступінь перетворення складає 95-98 %.

Приклад 2. Беруть 2500 кг незвиського фосфориту, що містить (% мас.) 23,5 % P_2O_5 , 44,15 %

CaO , 9,3 % SiO_2 , 0,89 % Al_2O_3 , 1,0 % Fe_2O_3 , 1,36 % Na_2O , 1,01 % K_2O , 2,05 % F, 8,0 % CO_2 , інші домішки 7,7 %, завантажують в шнековий реактор і з каталізаторної ємності пропускають 305 м³ природного газу із вмістом N_2 1,9 %, який попередньо спалюють у хлорі, на що використовується 5321,88 кг хлору. В результаті одержують 1000 кг 100 %-ого розчину H_3PO_4 , 2076 кг $CaCl_2$, 227 кг $MgCl_2$, 140,2 кг CaF_2 , 492 кг SiO_2 , в газофазних продуктах одержують 3368,05 кг HCl та 1137 кг CO_2 . Розчинні хлориди металів вилугтовують і піддають електролізу. Хлор повертають на стадію спалювання вуглеводневої сировини. Хлороводень також поглинають содовим розчином і подають на електроліз.

Запропонований спосіб одержання фосфорної кислоти дає можливість розширити сировинну базу, спростити існуючі регламентовані вимоги до фосфатної сировини - використовувати фосфорити із вмістом P_2O_5 не менше 10 %, фосфати алюмінію, заліза та інших металів, комплексно використовувати складові сировинні компоненти, зменшити собівартість кислоти за рахунок спрощення технології та використання менш вартісних вихідних сировинних матеріалів.



Комп'ютерна верстка Д. Шверун

Підписне

Тираж 23 прим.

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601

(11) **62456**(19) **UA**(51) МПК
C01B 25/18 (2006.01)(21) Номер заявки: **u 2011 02208**(22) Дата подання заявки: **25.02.2011**(24) Дата, з якої є чинними
права на корисну модель: **25.08.2011**(46) Дата публікації відомостей
про видачу патенту та
номер бюлетеня: **25.08.2011,
Бюл. № 16**(72) Винахідники:
**Крикливий Ростислав
Дмитрович, UA,
Крикливий Дмитро Ізотович,
UA**(73) Власники:
**Крикливий Ростислав
Дмитрович,
пр. Юності, 77, кв. 23, м.
Вінниця, 21000, UA,
Крикливий Дмитро Ізотович,
пр. Юності, 77, кв. 23, м.
Вінниця, 21000, UA**

(54) Назва корисної моделі:

СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ

(57) Формула корисної моделі:

Спосіб одержання фосфорної кислоти, що включає відгонку фосфору із фосфатної сировини, його спалювання, конденсацію та поглинання P_2O_5 водним розчином, який відрізняється тим, що відгонку фосфору із фосфатної сировини проводять галоїдоангідрідами карбону при 300-700 °С і одержані газофазні продукти гідролізують концентрованою фосфатною кислотою при підвищених температурах.

УКРАЇНА

UKRAINE



ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 62455

СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ХЛОРОКСИДУ ФОСФОРУ

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі **25.08.2011.**

Голова Державної служби
інтелектуальної власності України

М.В. Паладій





УКРАЇНА

 (19) UA (11) 62455 (13) U
 (51) МПК (2011.01)
 C01B 25/00

 ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
 ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
 ВЛАСНОСТІ
 УКРАЇНИ

 ОПИС
 ДО ПАТЕНТУ
 НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

 видається під
 відповідальністю
 власника
 патенту

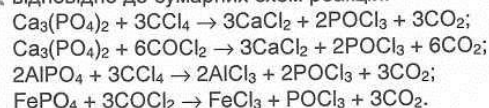
(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ХЛОРОКСИДУ ФОСФОРУ

1

(21) u201102207
 (22) 25.02.2011
 (24) 25.08.2011
 (46) 25.08.2011, Бюл.№ 16, 2011 р.
 (72) КРИКЛИВИЙ РОСТИСЛАВ ДМИТРОВИЧ
 (73) КРИКЛИВИЙ РОСТИСЛАВ ДМИТРОВИЧ
 (57) Спосіб одержання трихлороксида фосфору, що включає відгонку фосфору із фосфатної сировини відновленням коксом і хлорування відновленого фосфору елементним хлором в присутності кисню в апаратах карусельного, обертового чи іншого типу при підвищених температурах, який

2

відрізняється тим, що відгонку трихлороксида фосфору здійснюють пропусканням газоподібних хлорангідридів карбону через фосфатну сировину, яка містить більше 10 % P₂O₅, при температурах 300-700 °С в стехіометричному співвідношенні відповідно до сумарних схем реакцій:

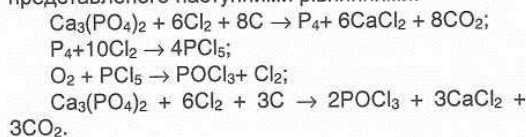


Корисна модель належить до галузі одержання хлорвмісних сполук фосфору, які широко застосовуються для одержання інсектицидів, в органічних синтезах і інших галузях народного господарства.

Відомий спосіб одержання POCl₃ з елементів, згідно з яким для спокійного протікання процесу і створення умов інтенсивного тепловиділення синтезу хлороксида фосфору здійснюють з елементів у рідкому POCl₃ [Мазель В. А., Гольдберг М. Б - Труды ГИПХ, 1934, вып. 20, с. 41.].

Недоліками відомого методу одержання POCl₃ є висока його собівартість із-за використання дорогих вихідних компонентів і в першу чергу елементного фосфору, на одержання якого необхідно затратити велику кількість енергії та різного типу сировинних матеріалів.

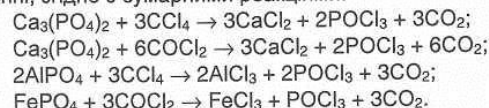
Найближчим за технічною суттю способу, що заявляється, є спосіб одержання хлороксида фосфору [Liebig J., Wehner G. - Chem. Techn., 1960, Bd. 12, № 5, S. 254], в якому відганяють фосфор із фосфатної сировини відновленням його коксом і відновлений фосфор хлорують елементним хлором в присутності кисню згідно з хімізмом процесу, представленого наступними рівняннями:



Недоліками відомого способу є велика енергоємність процесу, що пов'язано із стадією одержання елементного фосфору та високий температурний режим, що вимагає проведення процесу в рідкому агрегатному стані.

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу, у якому за рахунок заміни відновника та хлору галоїдоангідридами карбону спрощується хімізм перетворень, досягається зниження енергоємності процесу та його температурного режиму.

Спосіб здійснюють наступним чином: фосфатну сировину, що вміщує більше 10 % P₂O₅ (фосфати кальцію, алюмінію, заліза чи інших металів) завантажують в реактор обертового, карусельного чи іншого типу, нагрівають до температури 300 °С і прямою подають галоїдоангідрид карбону (CCl₄ або COCl₂) в стехіометричному співвідношенні, згідно з сумарними реакціями:



Реакційну зону охолоджують до 300-700 °С подачею води чи іншого охолоджуючого агента. Газофазні продукти очищують від пилу в електрофільтрі і направляють на конденсацію POCl₃. З твердих продуктів вилуговують хлориди і направляють на електроліз для одержання елементного хлору. Відхідні газу, що містять CO₂, промивають

(19) UA (11) 62455 (13) U

3

62455

4

водою і направляють в атмосферу, або на одержання сухого CO_2 .

Приклад 1. Беруть 5 г AlPO_4 , завантажують у кварцовий реактор, нагрівають реактор до $300\text{ }^\circ\text{C}$ і через реакційну зону при $300\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 години пропускають 9,5 г тетрахлорометану. В результаті одержують 6,3 г POCl_3 і в твердій фазі 5,47 г алюміній хлориду. Ступінь відгонки фосфору складає 99,5 %.

Приклад 2. Беруть 10 г фосфату заліза, завантажують у кварцовий реактор, нагрівають реактор до $300\text{ }^\circ\text{C}$, і через реакційну зону протягом 1 години прямотоком пропускають 15,3 г CCl_4 . В результаті одержують 10,2 г POCl_3 . Вихід POCl_3 складає 99,5-99,7 %.

Приклад 3. Беруть 1000 кг фосфориту, що містить 36,2 % CaO , 23 % P_2O_5 , 2,1 % K_2O , 1,0 % Fe_2O_3 , 37 % SiO_2 завантажують у реактор, нагрівають до $300\text{ }^\circ\text{C}$, і через реакційну зону прямотоком при $300\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 години пропускають 1161,7 кг фосгену. В результаті одержують 500 кг POCl_3 . В твердій фазі після вилуговування і конденсації одержують 771 кг хлоридних солей з вмістом 93 % CaCl_2 , 4,3 % KCl і 2,7 % FeCl_3 .

Запропонований метод одержання трихлороксиду фосфору дає можливість зменшити температурний режим процесу до $300\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$, зменшити енергоємність хімічних перетворень, спростити технологію та збільшити продуктивність реактора за рахунок відсутності коксу та флюсів.

(11) **62455**(19) **UA**(51) МПК (2011.01)
C01B 25/00

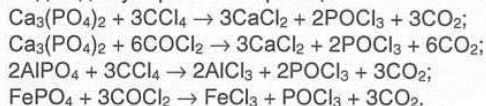
<p>(21) Номер заявки: u 2011 02207</p> <p>(22) Дата подання заявки: 25.02.2011</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.08.2011</p> <p>(46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: 25.08.2011, Бюл. № 16</p>	<p>(72) Винахідник: Крикливий Ростислав Дмитрович, UA</p> <p>(73) Власник: Крикливий Ростислав Дмитрович, пр. Юності, 77, кв. 23, м. Вінниця, 21000, UA</p>
--	---

(54) Назва корисної моделі:

СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ХЛОРОКСИДУ ФОСФОРУ

(57) Формула корисної моделі:

Спосіб одержання трихлороксиду фосфору, що включає відгонку фосфору із фосфатної сировини відновленням коксом і хлорування відновленого фосфору елементним хлором в присутності кисню в апаратах карусельного, обертового чи іншого типу при підвищених температурах, який відрізняється тим, що відгонку трихлороксиду фосфору здійснюють пропусканням газоподібних хлорангідридів карбону через фосфатну сировину, яка містить більше 10 % P₂O₅, при температурах 300-700 °С в стехіометричному співвідношенні відповідно до сумарних схем реакцій:



УКРАЇНА

UKRAINE



ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 62454

СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ ФОСФАТНОЇ СИРОВИНИ

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі **25.08.2011.**

Голова Державної служби
інтелектуальної власності України

М.В. Паладій





УКРАЇНА

(19) UA (11) 62454 (13) U
 (51) МПК
 C01B 25/01 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
 ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
 ВЛАСНОСТІ
 УКРАЇНИ

ОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
 відповідальність
 власника
 патенту

(54) СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ ФОСФАТНОЇ СИРОВИНИ

1

(21) u201102206
 (22) 25.02.2011
 (24) 25.08.2011
 (46) 25.08.2011, Бюл.№ 16, 2011 р.
 (72) КРИКЛИВИЙ РОСТИСЛАВ ДМИТРОВИЧ,
 КРИКЛИВИЙ ДМИТРО ІЗОТОВИЧ
 (73) КРИКЛИВИЙ РОСТИСЛАВ ДМИТРОВИЧ,
 КРИКЛИВИЙ ДМИТРО ІЗОТОВИЧ
 (57) Спосіб переробки фосфатної сировини, що
 включає відгонку фосфору при 1450-1600 °С із

2

електропечей, охолодження і конденсацію фосфору, який відрізняється тим, що газові відходи, після конденсації із них фосфору, спалюють в каталізаторній ємності хлором і продукти згоряння подають прямою разом з фосфатом у реактор обертового, карусельного або іншого типу, де при температурі 300-700 °С відганяють фосфор у вигляді хлорпохідних сполук фосфору.

Корисна модель належить до галузі хімії і може бути використана в технології переробки фосфоритів електротермічним методом.

Відомий спосіб переробки фосфатної сировини шляхом відновлення природним газом в присутності оксидозв'язуючих добавок при температурі 1100-1300 °С [А.С. 536965 ССРС М. Кл. Способ получения фосфора. - Опубл. в Б. И., 1977, № 46].

Недоліками відомого методу є висока температура відновного процесу, відсутність технологій переробки газових відходів, що складаються з СО, Н₂, та домішок РН₃, Р₂Н₄, значні енерговитрати, що пов'язані з нагріванням шихтових матеріалів до 1100-1300 °С та покриттям ендоефекту хімічного перетворення.

Найближчим за технічною суттю способом, що заявляється, є спосіб переробки фосфоритів, згідно з яким відгонку фосфору проводять при температурах вище 1450-1600 °С із розплаву фосфатної шихти в присутності коксу, газові продукти охолоджують, конденсують із них фосфор і залишок, що вміщує карбон (II) оксид та домішки азоту, фосфору та дифосфіну спалюють на факелах із-за їх високої вибухонебезпеки [Электротермическая переработка фосфоритов Каратау (под редакцией В. А. Ершова). - Л.: ЛенНИИ-ГИПРОХИМ, 1972, 198 с.].

Недоліками способу є: висока енергоемність та температура відновного режиму, велика витрата відновника - коксу, втрати енергоемності процесу внаслідок спалювання висококалорійних відхідних газів на факелах, забруднення навколишнього середовища газозафазними та твердофазними відходами.

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу в якому газові відходи електротермії (як вторинного відновника) після конденсації із них фосфору використовувались для відгонки фосфору із фосфоритів.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі переробки фосфатної сировини, який включає відгонку фосфору, газові відходи після конденсації із них фосфору спалюють в каталізаторній ємності хлором до хлорангідридів карбону і продукти згоряння подають прямою разом з фосфатом у реактор обертового, карусельного або іншого типу, де при температурі 300-700 °С відганяють фосфор у вигляді хлорпохідних сполук фосфору.

На кресленні показано схему переробки фосфатної сировини, яка містить бункер фосфориту 1, каталізаторну ємність 2, шнековий реактор 3, електрофільтр 4, конденсатори трихлороксиду фосфору 5, напірний бак для охолодження розчину РОСІ₃ 6, відстійник трихлороксиду 7, насос для перекачування РОСІ₃ 8, теплообмінник 9, гідрозатор 10, ємність поглинання кислих газів 11, ємність содового розчину 12, напірний бак 13, насос содового розчину 14, теплообмінник 15, насос для перекачування води 16.

Спосіб здійснюють наступним чином: фосфатну сировину (фосфати кальцію, алюмінію, заліза чи інших металів) з бункера 1 завантажують у реактор 3 обертового, карусельного чи іншого типу, нагрівають до 300 °С і прямою в реакційну зону через каталізаторну ємність 2 подають газові відходи електротермії після конденсації із них фосфору і хлор. В каталізаторній ємності карбон (II)

(19) UA (11) 62454 (13) U

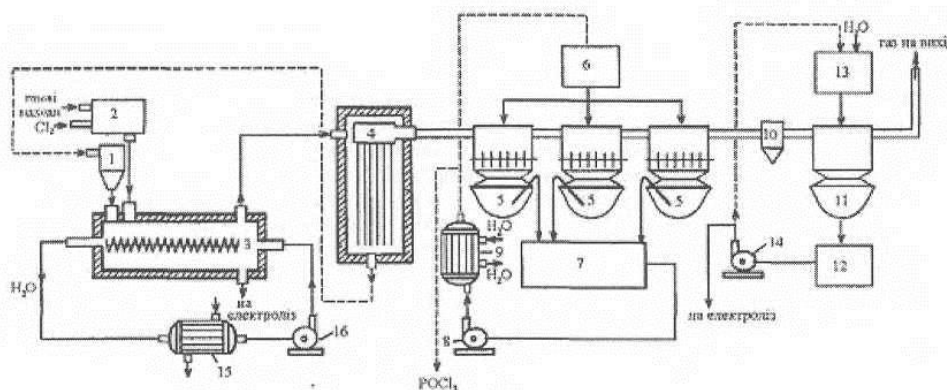
оксид, фосфін, дифосфін, несконденсований фосфор окислюють хлором до утворення фосгену і таку суміш газів вводять у реактор. В інтервалі температур 300-700 °С в реакційній зоні фосген вступає в обмінний процес з фосфатними солями з утворенням в газовій фазі POCl_3 і в твердій хлоридів металів - кальцію, заліза, магнію та інших.

Температура реакційної зони підтримується за рахунок охолодження реакційної зони водою чи іншими холодоагентами, які перекачуються насосом 16 з теплообмінника 15. Одержані газові продукти охолоджують до 300 °С і очищають від твердих відгонів в електрофільтрі 4, після чого у конденсаторах трихлороксиду фосфору 5 із газозфазних продуктів конденсують трихлороксид фосфору, газозфазні продукти промивають водою і викидають в атмосферу. З твердофазних продуктів вилуговують розчинні хлориди, які подають на електроліз для одержання елементного хлору.

Приклад 1. Беруть 5 г фосфату заліза марки х. ч., загрузають в реактор, нагрівають реактор до 300 °С і в реакційну зону через каталізаторну ємність протягом години пропускають 1,2 л карбон (II) оксиду і 1,2 л елементного хлору. В результаті одержують 5,05 г POCl_3 , і в твердій фазі 5,35 г хлориду заліза. Ступінь відгонки фосфору із фосфату заліза становить 99,5 %

Приклад 2. Беруть 1000 кг фосфориту, що містить 36,2 % CaO , 23,0 % P_2O_5 , 2,1 % K_2O , 1,0 % Fe_2O_3 , 37 % SiO_2 , завантажують у реактор, нагрівають до 300 °С і через реакційну зону із каталізаторної ємності при 300-700 °С протягом 1 години пропускають 298,7 м³ відхідних газів з електропечі, після конденсації із них фосфору, що вміщують 88,0 % CO , 7,0 % N_2 , 3 % H_2 , 1,7 % CO_2 і 0,3 % PH_3 . Для спалювання відхідних газів в каталізаторну ємність подають 263 м³ хлору. В результаті одержують 500 кг трихлороксиду фосфору і в твердій фазі 771 кг хлоридів металів, які вилуговують і використовують для електролізу з метою одержання хлору, або як окремі хімічні продукти. Ступінь відгонки фосфору відхідними газами складає 99,5 %.

Запропонований спосіб переробки фосфатної сировини дає можливість використати відхідні гази, які спалюються на факелах, для відгонки фосфору, що майже в 2 рази зменшує витрату коксу на переробку фосфоритів та кількість газозфазних викидів в атмосферу. Використання відхідних газів за рахунок екзотермічних процесів окислення відхідних газів хлором та обміну $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ з хлорангідрідами карбону значно зменшує енерговитрати на переробку фосфатної сировини.



(11) **62454**(19) **UA**(51) МПК
C01B 25/01 (2006.01)

<p>(21) Номер заявки: u 2011 02206</p> <p>(22) Дата подання заявки: 25.02.2011</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.08.2011</p> <p>(46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: 25.08.2011, Бюл. № 16</p>	<p>(72) Винахідники: Крикливий Ростислав Дмитрович, UA, Крикливий Дмитро Ізотович, UA</p> <p>(73) Власники: Крикливий Ростислав Дмитрович, пр. Юності, 77, кв. 23, м. Вінниця, 21000, UA, Крикливий Дмитро Ізотович, пр. Юності, 77, кв. 23, м. Вінниця, 21000, UA</p>
--	--

(54) Назва корисної моделі:

СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ ФОСФАТНОЇ СИРОВИНИ

(57) Формула корисної моделі:

Спосіб переробки фосфатної сировини, що включає відгонку фосфору при 1450-1600 °С із електропечей, охолодження і конденсацію фосфору, який відрізняється тим, що газові відходи, після конденсації із них фосфору, спалюють в каталізаторній ємності хлором і продукти згоряння подають прямоюкою разом з фосфатом у реактор обертового, карусельного або іншого типу, де при температурі 300-700 °С відганяють фосфор у вигляді хлорпохідних сполук фосфору.

УКРАЇНА

UKRAINE



ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 34793

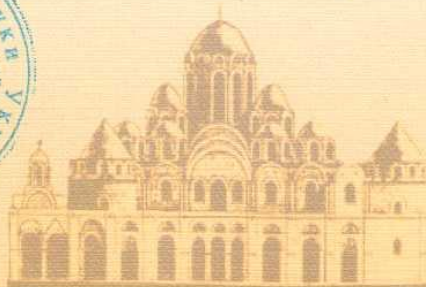
СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ХЛОРИДІВ ФОСФОРУ

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на винаходи
26.08.2008.

Голова Державного департаменту
інтелектуальної власності

М.В. Паладій





УКРАЇНА

(19) UA (11) 34793 (13) U
(51) МПК
C01B 25/10 (2008.01)МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ХЛОРИДІВ ФОСФОРУ

1

(21) u200803042
(22) 11.03.2008
(24) 26.08.2008
(46) 26.08.2008, Бюл.№ 16, 2008 р.
(72) КРИКЛИВИЙ РОСТИСЛАВ ДМИТРОВИЧ, UA,
МАКОДАЙ НАТАЛІЯ МИХАЙЛІВНА, UA, СЕРБІН
ВІКТОР ВІКТОРОВИЧ, UA
(73) КРИКЛИВИЙ РОСТИСЛАВ ДМИТРОВИЧ, UA,
МАКОДАЙ НАТАЛІЯ МИХАЙЛІВНА, UA, СЕРБІН
ВІКТОР ВІКТОРОВИЧ, UA
(57) Спосіб одержання хлоридів фосфору шляхом
хлорування сумішей фосфору з хлором, який від-

2

різняється тим, що сконденсовані фосфоровмісні продукти, одержані відновленням фосфатів металів природним газом в присутності хлору або хлоралканів, нагрівають до 420-430° і переганяють через ректифікаційну колону з використанням як носія елементного хлору або його сумішей з азотом або аргоном, або оксидом чи діоксидом карбону з парціальним тиском хлору не менше 5%, в результаті чого одержують PCl_3 , PCl_5 та білий фосфор.

Корисна модель відноситься до галузі одержання хлоридів фосфору, які використовуються для виробництва пестицидів, фосфорорганічних сполук, мастил і може бути використана для переробки фосфоровмісних конденсованих продуктів після відновлення фосфатної сировини у присутності хлору.

Відомий спосіб одержання хлоридів фосфору шляхом взаємодії елементного хлору з розплавленим фосфором у вигляді рухомої безкольорової плівки густиною 1,57г/см³, яка димить на повітрі і кипить при 76° [Позин М.Е. Технология минеральных солей. 1974, т.2, с.1063].

Недоліками відомого способу є висока собівартість одержаних хлоридів у зв'язку з використанням дорогих реагуючих речовин і в першу чергу елементного фосфору (з особливими вимогами щодо його фізичних властивостей) та складності здійснення способу, яка пов'язана з наявністю окремих технологій - одержання фосфору, хлору та хлоридів фосфору.

Найближчим за технічною суттю способу, що заявляється, є спосіб одержання хлоридів фосфору, у якому рідкий фосфор подають в ємкість з розчинником - трихлоридом фосфору, розчин фосфору направляють в хлоратор, температуру якого підтримують концентрацією фосфору в розчині рівною 5-12% і при температурі 70-80° окислюють фосфор хлором. Пари PCl_3 , що виділяються в хлораторі конденсують і частину направляють в

процес. [Мухин Ю.В., Шубников А.П., Матвеев Б.И., Крутов Н.Ф. Либман Б.Я. Логинов А.Д., Поздnev В.В., Марказен З.Х., Горбунов В.К., А.С. 146298 СССРМ. Кл., 1962].

Недоліками відомого способу є висока вартість хлоридів у зв'язку з використанням дорогих реагентів - елементних фосфору та хлору, трихлориду фосфору; складність технології - одержання хлору, фосфору, трихлориду фосфору, змішування реагентів.

В основу корисної моделі поставлена задача створення такого способу, в якому одержання хлоридів фосфору дало б можливість спростити технологію і зменшити собівартість хлоридів фосфору.

Спосіб одержання хлоридів фосфору шляхом хлорування сумішей фосфору з хлором здійснюють наступним чином: конденсовані фосфоровмісні продукти, одержані відновленням фосфатів металів природним газом в присутності хлору чи хлоралканів нагрівають до 420-430° і переганяють через ректифікаційну колону з використанням в якості носія, елементного хлору або його сумішей з азотом або аргоном або оксидом чи діоксидом карбону з парціальним тиском хлору не менше 5%, в результаті чого одержують PCl_3 , PCl_5 та білий фосфор. Зменшення парціального тиску хлору небажане в зв'язку із збільшенням тривалості контактування сумішей з хлорвмісним носієм і зменшенням виходу хлоридів фосфору.

UA (11) 34793 (13) U

(11) **34793**(19) **UA**(51) МПК
C01B 25/10 (2008.01)(21) Номер заявки: **u 2008 03042**(22) Дата подання заявки: **11.03.2008**(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **26.08.2008**(46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: **26.08.2008, Бюл. № 16**(72) Винахідники:
**Крикливий Ростислав Дмитрович (UA),
Макодай Наталія Михайлівна (UA),
Сербін Віктор Вікторович (UA)**(73) Власники:
**Крикливий Ростислав Дмитрович,
проспект Юності, 77, кв. 23,
м. Вінниця, 21000, Макодай
Наталія Михайлівна,
1-й пров. Ботанічний, 11,
м. Вінниця, 21010, Сербін
Віктор Вікторович,
вул. Леніна, 23, кв. 34,
м. Бердичів, Житомирська
обл., 13300**

(54) Назва корисної моделі:

СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ХЛОРИДІВ ФОСФОРУ

(57) Формула корисної моделі:

Спосіб одержання хлоридів фосфору шляхом хлорування сумішей фосфору з хлором, який відрізняється тим, що сконденсовані фосфоровмісні продукти, одержані відновленням фосфатів металів природним газом в присутності хлору або хлоралканів, нагрівають до 420-430° і переганяють через ректифікаційну колону з використанням як носія елементного хлору або його сумішей з азотом або аргоном, або оксидом чи діоксидом карбону з парціальним тиском хлору не менше 5 %, в результаті чого одержують PCl_3 , PCl_5 та білий фосфор.

УКРАЇНА

UKRAINE



ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 34754

СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ФОСФОРОВМІСНИХ ГАЗІВ

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на винаходи
26.08.2008.

Голова Державного департаменту
інтелектуальної власності

М.В. Паладій





УКРАЇНА

 (19) UA (11) 34754 (13) U
 (51) МПК
 C01B 025/10 (2008.01)

 МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
 І НАУКИ УКРАЇНИ

 ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
 ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
 ВЛАСНОСТІ

 ОПИС
 ДО ПАТЕНТУ
 НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

 видається під
 відповідальність
 власника
 патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ФОСФОРОВІСНИХ ГАЗІВ

1

(21) u200802361
 (22) 25.02.2008
 (24) 26.08.2008
 (46) 26.08.2008, Бюл.№ 16, 2008 р.
 (72) КРИКЛИВИЙ РОСТИСЛАВ ДМИТРОВИЧ, UA,
 СКОВРУНСЬКА ТЕТЯНА ПЕТРІВНА, UA
 (73) КРИКЛИВИЙ РОСТИСЛАВ ДМИТРОВИЧ, UA,
 СКОВРУНСЬКА ТЕТЯНА ПЕТРІВНА, UA

2

(57) Спосіб одержання фосфоровмісних газів, що включає відновлення фосфатної сировини в апаратах шахтного чи обертового типу при підвищених температурах природним газом, який відрізняється тим, що природний газ змішують з елементним хлором в мольному співвідношенні: $C_{\text{природного газу}} : Cl_2 = 1 : 0,4 + 3,0$, а процес відновлення проводять при температурі 600 °С - температурі плавлення евтектичних сумішей.

Корисна модель відноситься до галузі хімії і може бути використана в технологіях одержання фосфоровмісних газів, які застосовуються для одержання фосфору, хлоридів фосфору, фосфорних солей, добрив та інших речовин.

Відомий спосіб одержання фосфоровмісних газів шляхом нагрівання фосфатної сировини з коксом і флюсами в електропечах до 1500 - 1600°. [Ершов В.А. Механизм и кинетика восстановления фосфата кальция в производственной печи. - В кн. Электрохимическая переработка фосфоритов. Каратау. Л.: ЛенНИИГипрохим, 1972, вып. 5, с. 51-72].

Недоліками відомого способу є висока їх вартість із-за використання дорогого відновника - коксу, значних енерговитрат на ведення процесу при 1500-1600° та топлення шихтових матеріалів.

Відомий спосіб одержання фосфоровмісних газів шляхом відновлення фосфатів природним газом або його сумішами з іншими відновниками в присутності кремнезему або глинозему, або алюмосилкатів в співвідношенні $CaO:(SiO_2+Al_2O_3)=1:1+3$ при температурі 1100-1300° [А.С. 309901 ССРС М. Кл. - Оубл. в Б.И., 1971, №23].

Недоліками відомого способу є високий температурний режим відновного процесу та низька продуктивність реактора за рахунок використання для шихтування сировинних матеріалів діоксиду кремнію, глинозему або алюмосилкатів.

Найближчим за технічною суттю способу, що заявляється, є спосіб одержання фосфоровмісних газів відновленням фосфатної сировини в присутності флюсуючих добавок в апаратах шахтного чи

обертового типу природним газом при 1200-1350°. При цьому 10-15% від загальної кількості природного газу подають на початок реактора, а решту газу розподіляють рівномірно по всій довжині реактора. Природний газ, який подається на початок реактора розбавляють на 70-90% відхідними газами до або після конденсації із них фосфору [А.С. 538985 ССРС М. Кл. Спосіб получения фосфора. - Оубл. в Б.И., 1976, №46].

Недоліками відомого способу є порівняно високий температурний режим процесу 1200-1350°, мала виробнича потужність реактора, що зв'язано з введенням в реакційну зону флюсів - оксидозв'язуючих добавок.

В основу корисної моделі поставлена мета створення способу в якому за рахунок введення елементного хлору до складу природного газу та зниження температурного режиму процесу досягається збільшення виробничої потужності реактора та спрощення технології за рахунок відсутності флюсуючих добавок.

Спосіб здійснюється наступним чином. Фосфатну сировину (фосфати кальцію, алюмінію, заліза чи інших металів) загрузають у реактор шахтного, обертового, псевдорозріджуючого або іншого типу, нагрівають до температури 600° і подають природний газ та елементний хлор у співвідношенні: $CH_4 : Cl_2 = 1 : 0,4 + 3,0$. Вказане співвідношення забезпечує повне відновлення фосфатів. Зменшення вмісту хлору веде до сповільнення процесу. Збільшення вмісту хлору в сумішах з природним газом недоцільне із-за його перевитрати та можливого забруднення фосфоровмісних газів хлором. В реакторі за рахунок взаємодії хору

з природним газом розвивається ланцюг реакцій з утворенням різних радикалів. Відбувається відновлення фосфатної сировини вуглеводнями та їх радикалами. Твердофазні продукти - оксиди основного характеру зв'язуються хлором у хлориди металів. Відновлений фосфор в залежності від витрати хлору, температурного режиму виділяється в газову фазу у вигляді елементного фосфору, або хлорфосфороксидів, або хлоридів фосфору. Проведення процесу при температурних режимах нижче 600° недоцільне із-за зменшення швидкості процесу. Поява рідкої фази (евтектичних сумішей) веде до сповільнення процесу із-за переведення його в рідкофазний режим і зменшення реакційної поверхні.

Газофазні продукти охолоджують і конденсують з них фосфор та хлорпохідні сполуки фосфору. Далі газові продукти допалюють підігрівачами шихту і викидають в атмосферу. Твердофазні продукти охолоджують, вилуговують з них хлориди металів і відправляють у відвал. Хлориди металів піддають електролізу з метою одержання хлору, який направляють у процес.

Приклад 1. Беруть 5г. фосфату заліза, загрузають у реактор, нагрівають реактор до 600° і через реакційну зону пропускають 0,75л. метану та 2,25 л. Cl₂ співвідношення CH₄:Cl₂ = 1:3. В результаті рівномірного пропускання газів через реактор протягом 30 хвилин, охолодження системи, конденсації продуктів одержують 5,3-5,4 г. хлориду заліза та 4,5-4,6 г. хлоридів фосфору. Ступінь відгонки фосфору з фосфориту складає 96-99%

Приклад 2. Беруть 5г. фосфату заліза, загрузають у реактор, нагрівають реактор до 650° і при цій температурі через реакційну зону на протязі 30 хвилин рівномірно пропускають 3 л. CH₄ і 1,2 л. Cl₂, співвідношення CH₄:Cl₂ = 1:0,4. В результаті одержують 5,3 г. хлориду заліза та 1,0±1,1 г. сконденсованого фосфорвмісного продукту, що вміщує фосфор і домішки хлоридів фосфору. Ступінь відгонки фосфору складає 95-99%.

Приклад 3. Беруть 5г. фосфориту, що вміщує 36,2% CaO, 23% P₂O₅, 2,1% K₂O, 1,0 Fe₂O₃ та 37,7% SiO₂, загрузають у реактор, нагрівають до 800° і через реакційну зону пропускають 0,7л. Cl₂ і 0,9л. CH₄ (співвідношення CH₄:Cl₂ = 1:0,8). В результаті одержують в твердому залишку хлориди металів. З газової фази конденсують 1,2 г. продукту, який вміщує фосфор та його сполуки з хлором.

Приклад 4. Беруть 1000кг. фосфориту, що вміщує 36,2% CaO, 23% P₂O₅, 2,1% K₂O, 1,0% Fe₂O₃ та 37,7% SiO₂ загрузають в реактор, нагрівають до 700-800° і через реакційну зону пропускають природний газ в суміші з Cl₂, в співвідношенні CH₄:Cl₂ = 1:0,4÷3. Ступінь відгонки фосфору складає 95-99% і з газової фази одержують 100-130кг суміші фосфору з його хлоридами.

Запропонований метод одержання фосфорвмісних газів дає можливість зменшити температурний режим відновного режиму процесу до 600°, спростити технологію та збільшити продуктивність реактора.

(11) **34754**(19) **UA**(51) МПК
C01B 025/10 (2008.01)

<p>(21) Номер заявки: u 2008 02361</p> <p>(22) Дата подання заявки: 25.02.2008</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 26.08.2008</p> <p>(46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: 26.08.2008, Бюл. № 16</p>	<p>(72) Винахідники: Крикливий Ростислав Дмитрович (UA), Сковрунська Тетяна Петрівна (UA)</p> <p>(73) Власники: Крикливий Ростислав Дмитрович, проспект Юності, 77, кв. 23, м. Вінниця, 21000, Сковрунська Тетяна Петрівна, 50 річчя Перемоги, 17, кв. 8, м. Вінниця, 21001</p>
--	---

(54) Назва корисної моделі:

СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ФОСФОРОВМІСНИХ ГАЗІВ

(57) Формула корисної моделі:

Спосіб одержання фосфоровмісних газів, що включає відновлення фосфатної сировини в апаратах шахтного чи обертового типу при підвищених температурах природним газом, який відрізняється тим, що природний газ змішують з елементним хлором в мольному співвідношенні: $S_{\text{природного газу}} : Cl_2 = 1 : 0,4 + 3,0$, а процес відновлення проводять при температурі 600 °С - температурі плавлення евтектичних сумішей.

ДОДАТОК В

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор Державного підприємства
"Сумський державний науково-
дослідний інститут мінеральних
добрив та пігментів"



к.т.н. С.В. Вакал

« 27 » Квітня 2017 р.

АКТ

передачі результатів наукових досліджень Крикливого Р.Д.

Ми, які нижче підписалися: від Вінницького національного технічного університету – директор інституту екологічної безпеки та моніторингу довкілля, професор кафедри екології та екологічної безпеки, д.т.н., проф. Петрук В.Г. та здобувач кафедри хімії та методики навчання хімії Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського Крикливий Р.Д., від Державного підприємства "Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів": заступник директора з впровадження НДР, к.т.н. Максименко Б.О., начальник відділу фізико-хімічних методів контролю Карпенко Т.В. підтверджуємо, що результати дисертаційної роботи Крикливого Р.Д. щодо теоретичних та технологічних основ переробки фосфатних руд природним газом із сумішами хлоралканів передані для впровадження у виробництво Державному підприємству "Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів".

На основі аналізу отриманих матеріалів встановлено:

1. Отримані Крикливим Р.Д. результати теоретичних та експериментальних досліджень обґрунтовують технологічні засади та схему промислового низькотемпературного методу ($300 \div 700^{\circ}\text{C}$) переробки фосфатних руд з одержанням фосфорної кислоти, яка регламентується тільки за вмістом P_2O_5 (більше 10%). При цьому експериментальні дані свідчать, що елементний склад фосфорної кислоти дозволяє використовувати її для виробництва фосфорних мінеральних добрив.

2. Аналіз результатів експериментів щодо переробки фосфатних руд із підвищеним вмістом оксидів заліза, алюмінію, магнію, силіцію дають можливість одержувати фосфорну кислоту шляхом гідролізу хлоридів фосфору та фосфор(V) оксохлориду фосфатною кислотою, що дозволяє зменшити енергетичні витрати, вимоги щодо якості сировини, а також комплексно використовувати сировинні компоненти.

3. Результати дисертаційної роботи Крикливого Р.Д. будуть застосовані Державним підприємством "Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів" для виготовлення дослідно-промислових партій мінеральних добрив на основі фосфорної кислоти.

Від Державного підприємства "Сумський державний науково-дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів"

Заступник директора з впровадження
НДР, к.т.н.



Б.О. Максименко

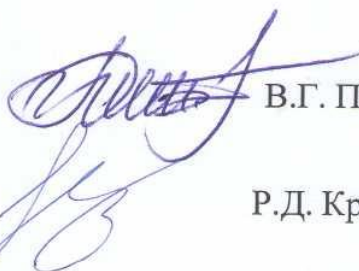
Начальник відділу фізико-хімічних
методів контролю



Т.В. Карпенко

Від Вінницького національного технічного університету

Директор інституту екологічної
безпеки та моніторингу довкілля,
професор кафедри екології та
екологічної безпеки, д.т.н., професор



В.Г. Петрук

Здобувач

Р.Д. Крикливий

ДОДАТОК Г



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ВІННИЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
 імені Михайла Коцюбинського

вул. Острозького, 32, м. Вінниця, 21001, Україна, тел. (0432) 26-52-20, факс (0432) 26-33-02, E-mail: info@vspu.net код ЄДРПОУ 02125094

03.02.2017 № 06/4

на № _____

До спеціалізованої вченої ради
 Д 26.002.13 Національного
 технічного університету України
 «Київський політехнічний інститут
 імені Ігоря Сікорського»

ДОВІДКА

про використання у навчальному процесі

Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського результатів досліджень та розробок, одержаних при виконанні дисертаційної роботи Крикливого Ростислава Дмитровича

Основні положення та результати дисертаційної роботи Крикливого Ростислава Дмитровича, представленої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин, впроваджені у навчальний процес Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського та застосовують при викладанні дисциплін на кафедрі хімії та методики навчання хімії для студентів спеціальностей 6.040101 Хімія*. Зокрема, у навчальному процесі використовуються технологічні засади одержання фосфор(V) оксохлориду та фосфорної кислоти з висококарбонатних забалансових фосфоритів Незвиського родовища (тема «Технологія фосфору, хлоридів фосфору, фосфорної кислоти та фосфорних мінеральних добрив»), дисципліна «Загальна хімічна технологія».

Проректор з наукових робіт

Громов Є.В. (0432) 61-80-72



проф. Коломієць А.М.

584100