

**В. Г. Петрук<sup>1</sup>**, *д.т.н., професор*,  
**Г. Д. Петрук<sup>2</sup>**, *к.т.н., доцент*  
**Р. Д. Крикливий<sup>2</sup>**, *асистент*  
e-mail: kryklyvyir@gmail.com

<sup>1</sup>Вінницький національний технічний університет

вул. Хмельницьке шосе, 95, Вінниця, 21021, Україна

<sup>2</sup>Вінницький державний педагогічний університет імені М. Коцюбинського  
вул. Острозького, 32, Вінниця, 21100, Україна

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ТРИКАЛЬЦІЙФОСФАТУ З ТЕТРАХЛОРОМЕТАНОМ ТА ОКСОХЛОРИДОМ ВУГЛЕЦЮ

*Вивчено вплив добавок хлору на відновлення трикальційфосфату газовими відновниками. Встановлено, що наявність хлору в сумішах із природним газом стимулює процес відгонки фосфору за рахунок розвитку ланцюгових реакцій та утворення вуглеводневих радикалів. У процесі відновлення  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  метаном при участі хлору в газовій фазі необхідно очікувати утворення складної системи, що містить елементний фосфор,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$  і продукти окислення відновників. Використання  $\text{CCl}_4$  і  $\text{COCl}_2$  для відгонки фосфору сприяє запобіганню проходження окислювально-відновних процесів і переводу відгонки фосфору в режим протікання обмінних процесів.*

**Ключові слова:** трикальційфосфат, тетрахлорометан, відгонка фосфору.

**Вступ та постановка проблеми.** Виснаження запасів високоякісної фосфатної сировини (апатитів) у виробництві фосфорних мінеральних добрив і елементного фосфору вимагає залучення бідних забалансових фосфатних руд, які у своєму складі в якості домішок містять вапняк, глауконіт, глинозем та інші компоненти. У процесі збагачення бідних фосфатних руд збільшується вміст  $\text{P}_2\text{O}_5$  до 20-30% за рахунок відділення глауконіту, збільшується і вміст вапняку [1].

Наявність у фосфатній сировині невеликих кількостей  $\text{P}_2\text{O}_5$  і збільшення вмісту вапняку ставить жорсткі вимоги до технології переробки фосфоритів. У випадку виробництва простого суперфосфату витрата сульфатної кислоти зростає в 1,5 – 3 рази, відповідно у стільки ж разів зменшується і вміст  $\text{P}_2\text{O}_5$  у суперфосфаті [2]. Сировина з підвищеним вмістом вапняку стає непридатною для одержання фосфору електротермічним способом. Наявність вапняку у фосфориті вимагає збільшення витрати флюсів – кремнезему, і як наслідок, – зниження вмісту  $\text{P}_2\text{O}_5$  у шихтах, зменшення продуктивності електропечей.

Фосфорити з підвищеним вмістом вапняку можуть перероблятися газовідновним способом. Застосування природного газу у виробництві фосфору практично не регламен-

тується хімічним складом сировини. Висококремністі фосфорити із вмістом  $\text{P}_2\text{O}_5$  не нижче 10% можуть перероблятися газовідновним способом без підшихтовки. Наявність підвищеного вмісту  $\text{CaCO}_3$  у фосфориті приводить до додаткових витрат оксидозв'язуючих добавок, що негативно позначається і на продуктивності реактора.

**Мета роботи.** Дослідження та пошук альтернативних шляхів переробки вітчизняної забалансової висококарбонатної або висококремністої фосфатної сировини

**Виклад основного матеріалу.** Досліджено вплив домішок вапняку у фосфоритах на вміст  $\text{P}_2\text{O}_5$  у фосфатних шихтах і на продуктивність реакторів. Результати досліджень наведені в табл. 1.

Згідно попередніх досліджень [3] ступінь відновлення  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  природним газом залежить від модуля кислотності шихти. Повна відгонка фосфору можлива при зв'язуванні оксидів лужного характеру в метасилікати або метаалюмінати. Із збільшенням модуля кислотності до 2÷3 ступінь відгонки фосфору збільшується. Поряд із цим, введення додаткових кількостей флюсуючих добавок приводить до зниження концентрації  $\text{P}_2\text{O}_5$  у шихті і зменшенню продуктивності обладнання. Як видно з наведених даних таблиці 1, наявність

CaCO<sub>3</sub> у складі фосфатних шихт істотно впливає на концентрацію P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> і на продуктивність реактора. Додавка 1 моль CaCO<sub>3</sub> до 1 моль фосфату зменшує концентрацію P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> у шихті при M<sub>к</sub> = 1 практично на 25%, а витрата шихти на одержання 1 т фосфору збільшується на 40%. Істотний вплив робить і природа флюсуєчих добавок. Як показали результати проведеного аналізу на одержання 1 т фосфору із шихти з каоліном при M<sub>к</sub> = 3 і наявності домішок 2-х моль CaCO<sub>3</sub> витрата шихти становить 26229 кг, що більше ніж в 3 рази у порівнянні із шихтою чистого Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> з SiO<sub>2</sub> при M<sub>к</sub> = 1. Результати, наведені в таблиці, вказують, що домішки CaCO<sub>3</sub> у складі фосфатної

сировини небажані. Необхідно змінювати технологію переробки таких фосфоритів, та запобігти застосуванню твердих оксидозв'язуючих добавок. Позитивного ефекту варто очікувати при використанні для зв'язування кальцій оксиду хлору і його легких сполук. При добавці елементного хлору до природного газу – метану варто очікувати утворення низки різних хлорпохідних органічних сполук. Відомо, що окислення CH<sub>4</sub> хлором протікає по ланцюговому механізму [4]. У реакційному середовищі утворюються хлорид водню і похідні алканів – CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, які можуть брати участь у відновленні Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> і зв'язуванні кальцій оксиду.

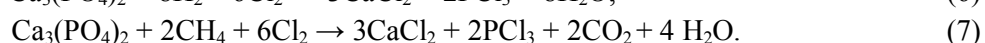
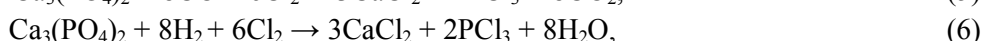
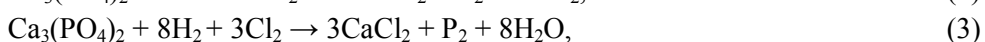
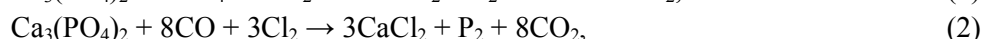
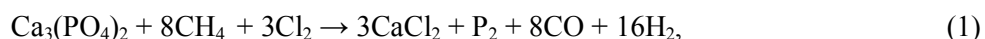
Таблиця 1

Вплив вмісту CaCO<sub>3</sub> у шихті на зміну концентрації P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> і вихід фосфору

Природа добавки	M <sub>к</sub>	Чистий Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + CaCO <sub>3</sub>		Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + 2CaCO <sub>3</sub>	
		Вміст P <sub>2</sub> в шихті, %	Витрата шихти на 1т P <sub>2</sub>	Вміст P <sub>2</sub> в шихті, %	Витрата шихти на 1т P <sub>2</sub>	Вміст P <sub>2</sub> в шихті, %	Витрата шихти на 1т P <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>	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

Виходячи з попередніх досліджень [5], відновлення Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> метаном відбувається по радикальному механізму. Враховуючи останнє, можна припустити, що введення хлору в реакційне середовище буде сприяти утворенню вуглеводневих радикалів і відповідно повинно прискорювати фосфороутворення. Відсутність флюсів повинна суттєво покращити продуктивність реактора.

Для відновлення Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> найбільш доцільними відновниками можуть бути використані CO, H<sub>2</sub> і CH<sub>4</sub>. Проведено попередні дослідження відновлення трикальційфосфату природним газом, воднем і оксидом вуглецю в присутності хлору. Передбачалося утворення елементного фосфору і його сполук з хлором. Проаналізовано наступні рівняння реакцій:



За допомогою програмного пакету HSC Chemistry 5.11 [6] визначали значення енергії Гіббса, констант рівноваги, ентальпії і рівноважних концентрацій вихідних і кінце-

вих продуктів. Залежність значень енергії Гіббса від температури наведена на рис. 1, з якого видно, що в інтервалі температур 400...1000 К реакції 2, 3, 5 - 7 є можливими.

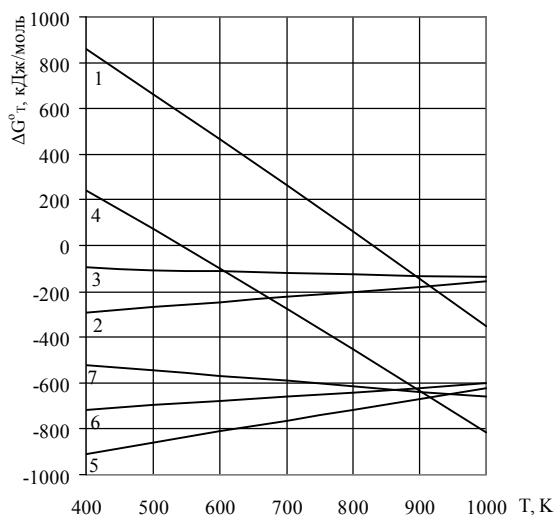
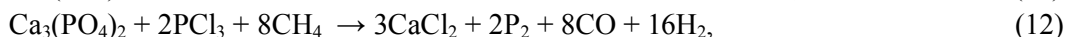
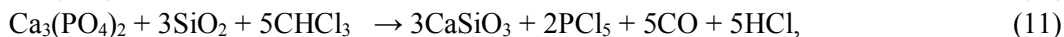
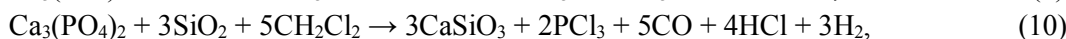


Рис. 1. Вплив температури на зміну енергії Гіббса реакцій (1 – 7) відновлення  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  газоподібними відновниками в присутності хлору



Залежність енергії Гіббса від температури реакцій 8 – 13 зображена на рис. 2. Як показали отримані результати, відновні властивості хлорпохідних метану залежать від ступеня заміщення водню хлором і від витрати хлоралканів. При зв'язуванні кальцій оксиду в силікат відновні властивості хлорметану і дихлорметану практично рівноцінні. Значення енергій Гіббса реакцій 10, 11 відрізняються незначно, а при 900 К вони практично стають рівноцінними.

Найбільш імовірною реакцією з розглянутих є відновлення  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  хлорметаном у присутності хлориду водню (реакція 8). Ця реакція є можливою у всьому розглянутому інтервалі температур (400...1000 К). При зв'язуванні вивільнюваного кальцій оксиду в силікат імовірність реакції значно зменшується. Реакція (9) до 1000 К є малоймовірною. Результати проведеного аналізу по відновленню  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  газовими відновниками в присутності хлору вказують на складний механізм хімічних перетворень і як кінцеві продукти необхідно очікувати утворення низки сполук – елементного фосфору,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$  та інших сполук. Крім цього газове середовище буде містити продукти окислювання відновників –  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  та інших.

При цьому найбільш імовірними є реакції за участю оксиду вуглецю. Активність відновників далі падає до водню і метану. Отримані дані повністю підтверджують встановлену раніше [7] закономірність зміни активності відновників в інтервалі температур 298...1600 К.

При додаванні хлору в суміш газових відновників можлива взаємодія його з газовими відновниками. У випадку взаємодії хлору з метаном можливе утворення хлорпохідних метану. З огляду на останнє, проведено розрахунки реакцій відновлення трикальційфосфату хлорпохідними сполуками метану реакції (1 – 7). Наявність хлоридів фосфору в газовій фазі може спричинити розкислюючу дію відносно трикальційфосфату та інших кальціймісних сполук, у тому числі і кальцій силікату реакції (12 – 13):

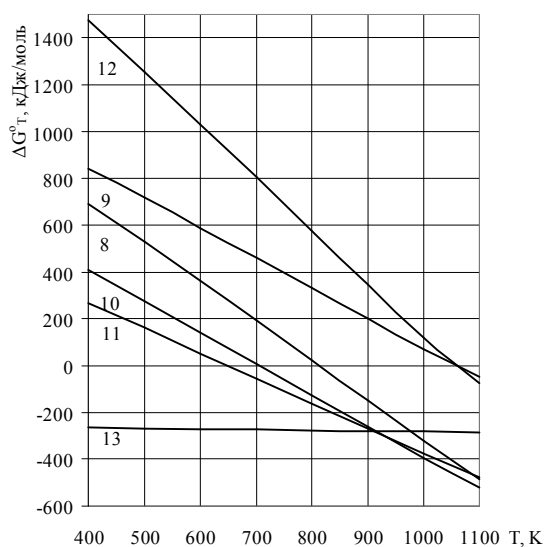


Рис. 2. Вплив температури на зміну енергії Гіббса реакцій (8 – 13) відновлення  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  хлоралканами

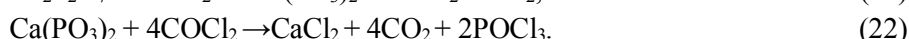
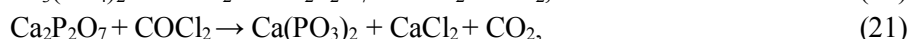
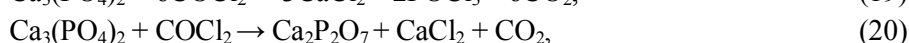
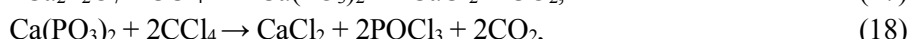
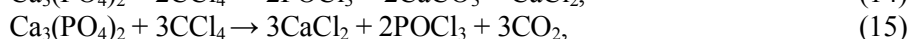
Важливим є питання спільного існування розглянутих компонентів. Досліджено реакційну здатність хлоридів фосфору в деяких окисних, нейтральних і відновних середовищах [8]. Встановлено, що  $\text{PCl}_3$  може існувати в атмосфері вуглекислого газу в температурному інтервалі 400...1600 К. У цьому темпе-

ратерному інтервалі знаходження в газовому середовищі водяної пари небажано. Трихлорид фосфору досить успішно конвертується парами води. Пентахлорид фосфору також не може існувати в атмосфері водяної пари. Для збереження  $PCl_5$  необхідне вуглекислотне середовище. Кальцій силікат може співіснувати з  $PCl_3$ . Пентахлорид фосфору з підвищенням температури розкислює кальцій силікат з утворенням кальцій хлориду і  $SiO_2$ . Небажаним у реакційному середовищі є надлишок вуглеводнів і наявність водню. При температурах вище 500 К  $PCl_3$  і  $PCl_5$  при наявності вуглеводнів піддаються конверсії і у цьому режимі повинно підсилюватися сажоутворення. Наявність водню веде до виділення хлориду водню і утворенню елементного фосфору.

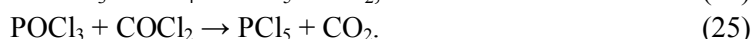
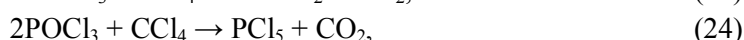
Аналіз отриманих результатів по відновленню трикальційфосфату природним газом у присутності хлору і хлоралканів вказує на

утворення складної системи. При цьому кінцевим продуктом при надлишку хлору у відновному середовищі повинен утворюватися  $PCl_3$ ,  $PCl_5$  і вуглекислий газ. Аналіз отриманих результатів показує, що при використанні хлору або хлоралканів у сумарному процесі ступінь окислення фосфору практично не змінюється, а вуглець вуглеводнів окислюється до ступеня окислення (+4). В зв'язку з цим доцільне використання окисленого вуглецю до ступеня окислення (+4) із суміші його із хлором і оксидом вуглецю. Хлор з вуглецем може утворювати  $CCl_4$  і  $COCl_2$ . Взаємодія цих хлорпохідних повинна зводитися до прямого розкислення трикальційфосфату.

Проведено термодинамічні дослідження відгонки фосфору з  $Ca_3(PO_4)_2$  тетрахлорометаном і фосгеном. Розглянуто сумарні схеми процесів і стадії перетворення  $Ca_3(PO_4)_2$ . Проведено розрахунки наступних реакцій:



Крім сумарних схем розкислення  $Ca_3(PO_4)_2$  розглянуто можливість протікання і вторинних процесів – взаємодія  $CaCO_3$  і  $POCl_3$  з  $CCl_4$  і  $COCl_2$ :



Залежності значень енергії Гіббса від температури розглянутих реакцій наведено на рис. 3 і 4.

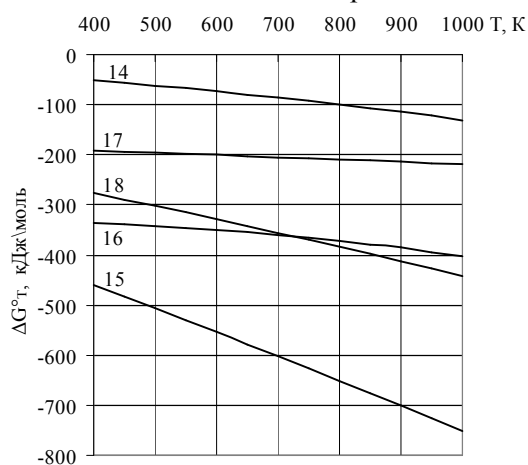


Рис. 3. Вплив температури на зміну енергії Гіббса реакцій (14 – 18) взаємодії  $Ca_3(PO_4)_2$  з  $CCl_4$

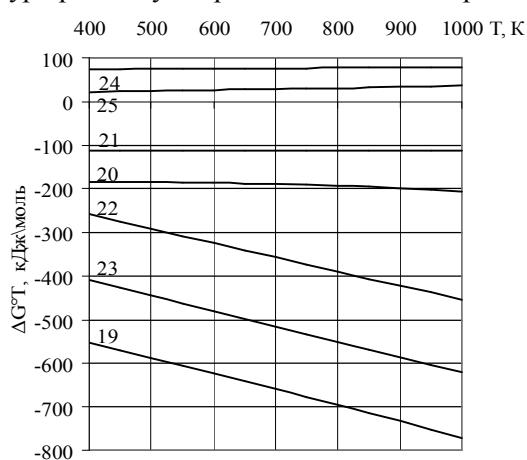


Рис. 4. Вплив температури на зміну енергії Гіббса реакцій (19 – 25) взаємодії  $Ca_3(PO_4)_2$  з  $COCl_2$

Аналізуючи отримані результати можна зробити висновок, що всі розглянуті реакції розкислення трикальційфосфату тетрахлоретаном є термодинамічно ймовірними. Найбільш можливою реакцією є сумарна по рівнянню (15), у якій передбачається розкислення кальцій карбонату. Це вказує на те, що  $\text{CaCO}_3$  при відгонці фосфору  $\text{CCl}_4$  і  $\text{COCl}_2$  не утвориться і кінцевим продуктом повинен бути кальцій хлорид.  $\text{CaCO}_3$  повинен досить ефективно взаємодіяти із  $\text{CCl}_4$ . При 400 К енергія Гіббса реакції (23) становить -400 кДж/моль. Це вказує на те, що при взаємодії трикальційфосфату із  $\text{CCl}_4$  утворення  $\text{CaCO}_3$  є малоімовірним. Кальцій карбонат буде конвертуватися з утворенням кальцій хлориду і  $\text{CO}_2$ .

Негативні значення енергії Гіббса реакцій (16-18) і їхня сумірність вказують на те, що розкислення  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  повинне здійснюватися стадійно з утворенням пірофосфату, а далі  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ . Взаємодія  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  із  $\text{CCl}_4$  по-

винна приводити до утворення в газовому середовищі  $\text{POCl}_3$ .

Розрахунки реакцій 24, 25 взаємодії  $\text{POCl}_3$  із  $\text{CCl}_4$  і фосгеном показали, що значення енергії Гіббса в розглянутому інтервалі температур мають позитивні значення, що вказує на малу ймовірність утворення в системі хлороксиду фосфору.

З аналізу даних рис. (4) випливає, що залежності відгонки фосфору з  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  тетрахлорометаном є рівноцінними як і взаємодія  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  з фосгеном. При розкисленні  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  фосгеном кінцевими продуктами повинні бути: кальцій хлорид, фосфор з трикальційфосфату повинен переходити в газове середовище у вигляді пентахлориду фосфору. Важливим показником хімічних перетворень є їхня енергоємність. Досліджено розклад  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  тетрахлорометаном і фосгеном. Вплив температури на зміну ентальпії розкислення  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  наведено у табл. 2.

Таблиця 2

**Вплив температури на зміну ентальпії реакцій (14-23) розкислення трикальційфосфату  $\text{CCl}_4$  і  $\text{COCl}_2$**

№ р-цій	Значення $\Delta H^\circ_T$ , кДж/моль при T, К						
	400	500	600	700	800	900	1000
14	-24,102	-19,353	-13,292	-6,207	-1,787	10,671	20,457
15	-275,571	-271,844	-267,333	-262,047	-255,938	-248,879	-240,745
16	-319,215	-309,321	-296,491	-281,324	-264,070	-244,784	-223,462
17	-175,740	-174,702	-173,877	-173,179	-172,513	-171,745	-170,758
18	-178,989	-171,823	-165,943	-160,872	-156,341	-152,164	-148,217
19	-429,959	-415,801	-409,919	-403,314	-395,906	-387,564	-378,151
20	-183,839	-178,653	-172,010	-164,207	-155,630	-145,506	-134,632
21	-112,101	-111,344	-110,703	-110,134	-109,584	-108,987	-108,280
22	-275,914	-267,795	-261,000	-255,050	-249,453	-244,621	-239,820
23	-262,743	-264,151	-266,078	-268,253	-270,514	-272,716	-274,745

З отриманих результатів можна зробити висновок, що протікання процесів по розглянутих схемах (за винятком реакції 14) в інтервалі температур 400...1000К можливо з виділенням тепла. Сумарна схема реакції (14), у якій передбачається утворення  $\text{CaCO}_3$  є екзотермічною до 800К. Вище 800 К така взаємодія можливо тільки з поглинанням енергії. Взаємодія вапняку з  $\text{CCl}_4$  (реакція 23) повинна здійснюватися з більшим виділенням енергії, при цьому з підвищенням температури тепловий ефект цього перетворення повинен збільшуватися.

Підсумовуючи отримані результати теоретичних досліджень розкладу трикальційфосфату можна зробити висновок, що розкис-

лення  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  є досить ефективним процесом і може здійснюватися з виділенням значних кількостей енергії. У кінцевих продуктах цього процесу варто очікувати в конденсованій фазі хлориду кальцію. У газових продуктах повинні знаходитись переважно  $\text{CO}_2$  і  $\text{POCl}_3$ . Процес відгонки фосфору з  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  повинен відбуватися через стадії стадійного розкислення. У першій стадії повинен утворюватися пірофосфат кальцію, далі пірофосфат кальцію повинен розкислюватись до метафосфату. Метафосфат кальцію при взаємодії з  $\text{CCl}_4$  або  $\text{COCl}_2$  буде утворювати хлорид кальцію і хлорокисид фосфору.

Таким чином, отримані нами результати дають підставу про можливе використання

забалансової висококарбонатної або висококремнистої фосфатної сировини. Переведення технології відгонки фосфору з відновної – відновлення коксом, природним газом або іншими відновниками в обмінний процес дає можливість уникнути застосування великих кількостей енергії і поряд з цим додатково перевести всі процеси у процеси з виділенням тепла. Використання  $\text{CCl}_4$  або  $\text{COCl}_2$  в технології переробки фосфоритів запобігає застосування флюсів, що збільшує продуктивність всієї технології.

**Висновки.** Із проведених досліджень по відновленню фосфатів кальцію газовими відновниками в присутності летких сполук хлору встановлено, що з досліджених відновників  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  при низьких температурах найбільша активність диоксида вуглецю, наявність хлору в реакційному середовищі сприяє зниженню температури відгонки фосфору на  $200\text{...}300\text{ }^\circ\text{C}$ . У газових продуктах відновлення варто очікувати утворення складної газової системи, що містить хлориди фосфору, елементний фосфор, хлороксиди фосфору і продукти окислення відновників. Використання  $\text{CCl}_4$  і  $\text{COCl}_2$  дає можливість перевести процес відгонки фосфору з окислювально-відновного в обмінний процес із виділенням значних кількостей енергії.

### Список літератури

1. Крикливий Р. Д., Делян Є. П. Дослідження впливу кальцій карбонату на відновлення трикальційфосфату. *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного університету. Технічні науки*. 2008. № 2 (10). С. 46–48.
2. Василінич Т. М. Екстракційна переробка фосфатної сировини гідросульфатами лужних металів: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.17.01. Київ, 2009. 20 с.
3. Крикливый Д. И. Механизм восстановления трикальцийфосфата. *Журнал прикладной химии*. 1984. № 11. С. 2409–2417.
4. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. Органічна хімія. Львів: Центр Європи, 2006. 864 с.
5. Крикливый Д. И., Климович А. И., Ощиповский В. В. Восстановление фосфатов продуктами термического разложения метана. *Журнал прикладной химии*. 1977. 50, № 2. С. 237–240.
6. HSC Chemistry for Windows. Chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database [Електронний ресурс]. Outotec Research Oy Information Service, Finland. Режим доступу: [www.outotec.com/hsc](http://www.outotec.com/hsc). Назва з екрану.
7. Крикливый Д. И. К вопросу о применении природного газа в высокотемпературных восстановительных процессах. *Журнал прикладной химии*. 1976. 50, № 4. С. 845–849.
8. Крикливий Р. Д. Дослідження впливу середовища на стійкість хлоридів. *Вісник національного університету «Львівська політехніка»*. Львів. 2005. № 529. С. 49–53.

### References

1. Kryklyvyi, R. D., Dielian, Ye. P. (2008) The influence of calcium carbonate, tricalcium phosphate recovery. *Zbirnyk naukovykh prats Dniprodzerzhynskoho derzhavnoho universytetu. Tekhnichni nauky*, (2) pp. 46–48 [in Ukrainian].
2. Vasylynych, T. M. (2009) Extraction processing of phosphate raw materials by hydrosulphates alkali metals: the author's abstract for Ph.D. in Engineering: 05.17.01. Kyiv, 20 p. [in Ukrainian].
3. Kriklyviy, D. I. (1984) The mechanism of tricalcium phosphate recovery. *Zhurnal prikladnoi himii*, (11), pp. 2409–2417 [in Russian].
4. Lastukhin, Yu. O., Voronov, S. A. (2006) Organic chemistry. Lviv: Tsentr Yevropy, 864 p. [in Ukrainian].
5. Kriklyviy, D. I., Klimovich, A. I., Oshapovskiy V. V. (1977) Recovery of phosphate by products of thermal decomposition of methane. *Zhurnal prikladnoi himii*, (2), pp. 237–240 [in Russian].
6. HSC Chemistry for Windows. Chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database. Outotec Research Oy Information Service, Finland. URL: [www.outotec.com/hsc](http://www.outotec.com/hsc)
7. Kriklyviy, D. I. (1976) On the question of the use of natural gas in high temperature reduction processes. *Zhurnal prikladnoi himii*, (4), pp. 845–849 [in Russian].
8. Kryklyvyi, R. D. (2005) The influence of environment on the stability of the phosphorus chloride. *Visnyk natsionalnoho universytetu «Lvivska politekhnika»*, (529), pp. 49–53 [in Ukrainian].

**V. G. Petruk**<sup>1</sup>, *D.Tech.Sc., professor,*  
e-mail: petrukvg@gmail.com

**H. D. Petruk**<sup>2</sup>, *Ph.D., associate professor,*  
e-mail: petrukgd@gmail.com

**R. D. Kryklyvyi**<sup>2</sup>, *assistant lecturer,*  
e-mail: kryklyvyir@gmail.com

<sup>1</sup>Vinnitsia National Technical University  
Khmelnyske shose, 95, Vinnitsia, 21021, Ukraine

<sup>2</sup>Vinnitsia State Mykhaylo Kotsybynskiy Pedagogical University  
Ostrozko street, 32, Vinnitsia, 21001, Ukraine

## THE STUDY OF TRICALCIUM PHOSPHATE INTERACTION WITH CARBON TETRACHLOROMETHANE AND PHOSGENE

*Ukraine has no own high-quality phosphate raw materials for production of phosphate fertilizers, elemental phosphorus, and therefore there is a need to use the low-quality phosphate ores composed of limestone, glauconite, alumina and other impurities. Phosphorites with high silicon content and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content less than 10% can be recycled by gas-reduction method without entering flux.*

*Objective of the paper is research and finding of alternative processing methods of domestic low-quality phosphate raw with a high content of carbonates and silicates.*

*The influence of limestone impurities in phosphorites on P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content in phosphate flux as well as on the reactors performance. The effect of chlorine adding on tricalcium phosphate recovery is investigated. It was studied that the presence of chlorine mixtures with natural gas stimulates the process of phosphorus obtaining due to the development of chain reactions and hydrocarbon radicals formation, and reduces phosphorus-obtaining temperature on 200 ... 300 ° C. During Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> recovery with methane in the presence of gaseous chlorine one should expect formation of complex system containing elemental phosphorus, PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>, POCl<sub>3</sub> and products of oxidants reducing.*

*Use of CCl<sub>4</sub> and COCl<sub>2</sub> for phosphorus obtaining enable to use low-quality phosphate raw with a high content of carbonates and silicates, prevents redox processes and transfers phosphorus obtaining in the mode of metabolism. Absence of flux additives and low-temperature process mode significantly improve the reactor performance.*

**Keywords:** *low-quality phosphate ore, tricalcium phosphate, processing, chlorine, phosgene, carbon tetrachloride, phosphorus obtaining.*

*Статтю представляє В. Г. Петрук, д.т.н., професор, Вінницький національний технічний університет.*