

## В ы в о д ы

Показано, что выход диоксида серы при термическом разложении ОСК, содержащей углеводороды, может быть повышен, если процесс приобретает характер восстановительного разложения.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кознев С. Е., Кацнельсон А. Л., Кудряшов В. В., Никандров И. С. Утилизация жидких серно-кислотных отходов: Тез. докл. Всесоюзн. совещ. Пермь, 1984, с. 70. — [2] Епифанов В. С., Борисенко А. С., Соловьев Ю. М. и др. Утилизация жидких серно-кислотных отходов: Тез. докл. Всесоюзн. совещ. Пермь, 1984, с. 54. — [3] Крешков А. П. Основы аналитической химии, т. 1. М.: Химия, 1976. 480 с. — [4] Кельман Ф. Н., Бруцкус Е. В., Ошерович Р. Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. М.: Госхимиздат, 1965. 390 с. — [5] Васевич В. Я., Козарко С. М., Пашков В. Ю. и др. — Хим. физ., вып. 11, 1982, с. 1557—1561.

Горьковский политехнический институт  
им. А. А. Жданова

Поступила в Редакцию  
14 марта 1985 г.

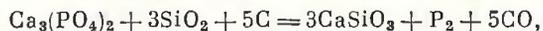
УДК 661.631.3

ЖПХ, № 4, 1986 г.

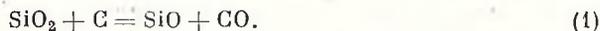
## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОНООКСИДА КРЕМНИЯ С ФОСФАТАМИ КАЛЬЦИЯ

В. В. Печковский, М. Т. Соколов, В. В. Шепелева,  
Е. Д. Дзюба, С. А. Белов

В процессе электротермического восстановления природных фосфатов кальция, описываемого балансовым уравнением [1]



вследствие неоднородности распределения компонентов шихты, а также неравномерности температурного поля может получить развитие реакция восстановления кремнезема углеродом. Основным продуктом реакции при определенном соотношении компонентов и температуре выше 1400 К является монооксид кремния [2]



Ранее показано [3], что протекание реакции (1) может внести существенные изменения в последовательность элементарных взаимодействий процесса восстановления фосфатов кальция, так как монооксид кремния сам является восстановителем  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Цель данной работы — расчетным и экспериментальным путем определить условия взаимодействия ортофосфата кальция (ОФК) и фторапатита (ФА) с монооксидом кремния и состав продуктов, образующихся при этом.

Объектом исследования являлись системы  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-3\text{SiO}$  (система 1) и  $2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}-9\text{SiO}$  (система 2), в которых отношение компонентов Si/Ca равно или близко к единице, что обеспечивает модуль кислотности, также равный или близкий единице.

Изучение указанных систем проводили в условиях неглубокого вакуума (~13 Па), который способствовал более глубокому протеканию процессов.

Термодинамический анализ систем 1 и 2 проводили методом минимизации полных потенциалов по программе АСТРА-3 [4]. Данные о термодинамических свойствах учитываемых в расчете соединений взяты из

литературы [5-8]. Расчет проводили при общем давлении 13 Па в интервале температур 300—2500 К.

В эксперименте были использованы синтезированные ортофосфат кальция [9] и фторапатит [10] следующих составов (мас %):

| Соединение   | CaO   | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | F    |
|--|-------|-------------------------------|------|
| Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>    | 53.53 | 45.87                         | —    |
| 2Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F | 42.37 | 55.35                         | 3.62 |

Данные рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии показали однофазность синтезированных соединений, соответствующих указанным формулам.

Монооксид кремния, который использовали в опытах, представлял собой светло-коричневый порошок с содержанием основного вещества 99.9 %.

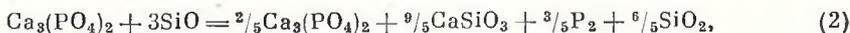
Исследуемые составы с массой навески ~1.5 г помещали в молибденовые тигли. Нагрев осуществляли в высокотемпературной печи [11] при разряжении в рабочей зоне

13 Па. Скорость нагрева образца до заданной температуры была постоянной и равной 16—18 град/мин. После окончания опыта твердый остаток извлекали из тигля и подвергали химическому и физико-химическому анализам.

Результаты термодинамического анализа и экспериментальных исследований системы Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>—3SiO от представлены на рис. 1 в виде зависимости степени удаления фосфора в газовую фазу от температуры. На рис. 1 приведены данные о рассчитанной и экспериментально найденной потере массы образцов при термообработке (соответственно кривые 5 и 6).

На рис. 2, а приведены расчетные данные о распределении по газообразным и конденсированным компонентам фосфора (сплошные линии) и кремния (пунктирные линии), полученные при термодинамическом анализе.

По термодинамическим данным, взаимодействие ОФК с монооксидом кремния возможно уже при температурах до 300 К. При этом в диапазоне температур 300—1400 К протекает реакция, которая, исходя из балансовых соотношений, описывается уравнением



т. е. степень перехода соединений фосфора в газовую фазу (рис. 1, кривая 1) составляет около 60 %. Основным компонентом газовой фазы является P<sub>2</sub> (рис. 2, а). Остальной фосфор содержится в конденсированной фазе и входит в состав ОФК. Расчетная потеря массы при 1400 К составляет 9 % (рис. 1, кривая 5), экспериментальная — около 1 % (кривая 6).

Твердый остаток в тигле после нагрева образцов при температурах 1400—1600 К (время выдержки 15 мин) представляет собой рыхлый спек. Рентгенофазовым анализом и методом ИК спектроскопии в составе продуктов взаимодействия обнаруживаются α-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, CaSiO<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>, что полностью соответствует термодинамическому прогнозу. Явные признаки оплавления исследуемой смеси наблюдаются лишь при температу-

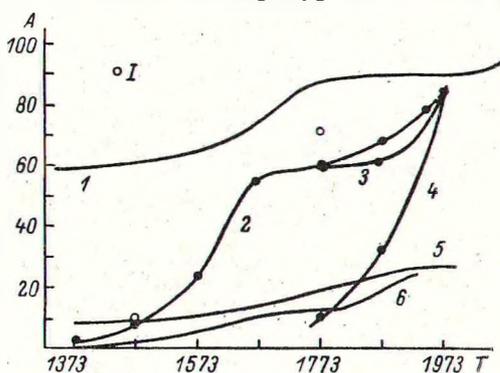


Рис. 1. Зависимость степени удаления фосфора A (%) из Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> от температуры T (К).

Система: 1, 2, 5, 6 — Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>—3SiO; 3 — Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>—3SiO—3C; 4 — Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>—3SiO<sub>2</sub>. 1 — расчетная равновесная степень перехода фосфора в газовую фазу; 2—4 — экспериментальная (для кривой 4 продолжительность опыта 15 мин); 5 — расчетная потеря массы; 6 — экспериментальная.

рах выше 1570 К. Именно выше этой температуры степень удаления фосфора в газовую фазу резко возрастает (рис. 1, кривая 2), но даже при достаточно высоких температурах (1870—1970 К) равновесная степень выделения фосфора в газовую фазу не достигается. Увеличение времени выдержки образца с 15 до 300 мин при температуре 1470 К и до 120 мин — при 1770 К не привело к существенному увеличению степени извлечения фосфора из смеси в газовую фазу. Так, при 1470 К степень перехода фосфора в газовую фазу увеличилась лишь на 1,5, а при 1770 К — на 8 % (рис. 1, точки I). Столь незначительное повышение степени извлечения фосфора при 8- и 20-кратном увеличении продолжительности выдержки нагрева образца может быть связано с кинетическими затрудне-

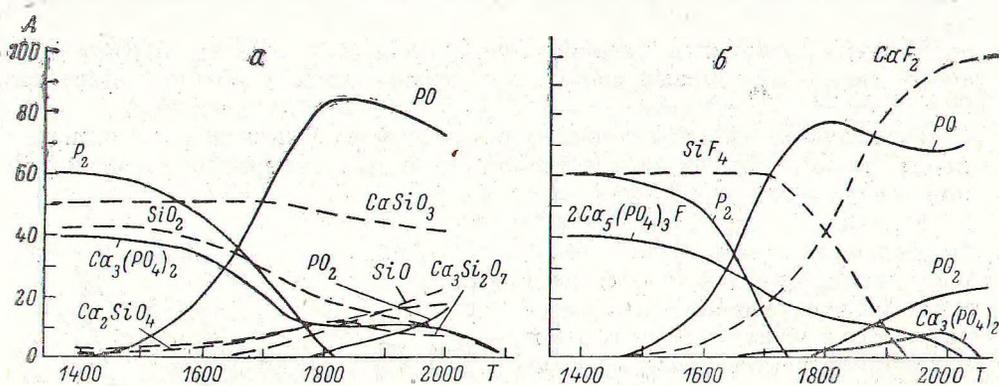
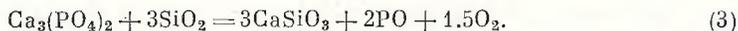


Рис. 2. Данные термодинамического анализа распределения соединений фосфора, кремния и фтора по компонентам в зависимости от температуры для системы  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-3\text{SiO}$  (а) и  $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}-9\text{SiO}$  (б).

A — содержание (%), T — температура (К).

ниями (экранирование продуктами взаимодействия, высокая вязкость расплава и т. д.), или с тем, что равновесная степень извлечения фосфора из-за возможного неучета всех термодинамических факторов несколько завышена.

Согласно термодинамическим данным, при температуре выше 1600 К становится возможной реакция между диоксидом кремния, образующимся по реакции (2), и оставшимся ОФК



Об этом свидетельствуют повышение степени удаления фосфора (в виде PO) в газовую фазу в интервале температур 1600—1770 К (рис. 1, кривая 1), а также изменения в составе конденсированных и газообразных продуктов при температурах выше 1600 К (рис. 2, а).

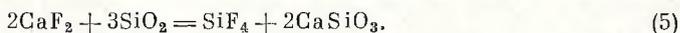
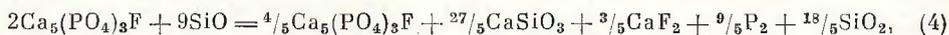
Результаты экспериментальных исследований подтверждают возможность взаимодействия по реакции (3), но при температурах более 1770 К (рис. 1, кривая 2), что несколько выше, чем по данным термодинамического анализа.

Таким образом, взаимодействие ОФК с монооксидом кремния в системе  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-3\text{SiO}$  протекает в две стадии. На первой стадии монооксид кремния выступает как восстановитель и при этом предельная степень удаления фосфора в газовую фазу, согласно стехиометрии в смеси, составляет 60 %. Вторую стадию определяет взаимодействие между образующимся диоксидом кремния и непрореагировавшим на первой стадии ОФК, при этом в газовую фазу удаляются оксиды фосфора.

Так как взаимодействие в системе 1 протекает с образованием  $\text{SiO}_2$  на промежуточной стадии, то представляло интерес в тех же условиях иссле-

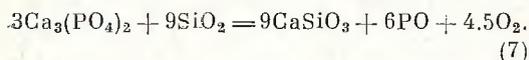
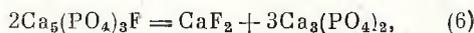
довать взаимодействие в системах  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-3\text{SiO}_2$  (система 3) и  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-3\text{SiO}_2-3\text{C}$  (система 4). Результаты опытов (рис. 1, кривая 3) показывают, что взаимодействие в системе 4 в интервале температур 1770—1970 К аналогично взаимодействию в системе 1 как по составу образующихся продуктов, так и по достигаемым степеням извлечения фосфора в газовую фазу. Степень удаления фосфора при взаимодействии в системе 3 (рис. 1, кривая 4) в интервале температур 1770—1870 К значительно ниже, но при 1970 К после 15 мин выдержки образца системы 1, 3 и 4 теряют приблизительно одно и то же количество фосфора — около 86 %.

Результаты взаимодействия в системе  $2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}-9\text{SiO}$  представлены на рис. 2, б и 3. Взаимодействие между ФА и монооксидом кремния протекает также в две стадии. Характер взаимодействий первой стадии может быть описан уравнениями



Реакция (4) термодинамически возможна уже при температурах до 300 К, реакция (5) — при температурах выше 1100 К. При 1200 К 60 % от исходного фосфора и столько же фтора из ФА переходят в газовую фазу в виде  $\text{P}_2$  и  $\text{SiF}_4$ . Оставшиеся 40 % входят в состав фторапатита (рис. 2, б).

Вторая стадия начинается при температурах выше 1600 К и описывается уравнениями



Экспериментальные данные, полученные для системы 2 (рис. 3, кривые 2, 4), согласуются с результатами термодинамического анализа, т. е. первичной реакцией второй стадии взаимодействия ФА и SiO является реакция (6). На это указывает полное совпадение хода экспериментальных кривых (рис. 3) степени удаления фосфора в газовую фазу (кривая 4) и фтора (кривая 2). Следует отметить, что при температурах выше 1600 К экспериментально найденная степень обесфторивания системы 2 хорошо согласуется с расчетной равновесной. При температурах 1870 К и выше хорошее совпадение наблюдается и для степени перехода фосфора в газовую фазу. По данным рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии в твердых продуктах взаимодействия ФА и SiO обнаруживаются  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и непрореагировавший  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . При более высоких температурах единственной кристаллической фазой является ФА, а образующиеся силикаты кальция находятся в рентгеноаморфном состоянии.

В экспериментальных исследованиях\* степень обесфторивания системы 2 достигает своего равновесного значения при температурах примерно на 250° более низких, чем степень удаления фосфора в газовую фазу. На основании этого можно предположить, что реакция (7) является наиболее медленной и определяет скорость взаимодействия на второй стадии в системе 2.

Таким образом, взаимодействие как ОФК, так и ФА с монооксидом кремния при отношении компонентов Si/Ca, равном или близком еди-

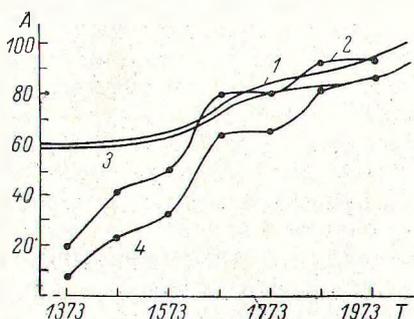


Рис. 3. Зависимость степени удаления A (%) фтора (1, 2) и фосфора (3, 4) от температуры T (К) для системы  $2\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}-9\text{SiO}$ .

Степень перехода: 1, 3 — расчетная равновесная; 2, 4 — экспериментальная. Для кривых 2, 4 продолжительность опыта 15 мин.

нице, протекает в две стадии. На первой стадии монооксид кремния частично восстанавливает фосфат кальция с выделением в газовую фазу  $P_2$ . На второй стадии в результате взаимодействия оставшихся фосфатов кальция и образовавшегося  $SiO_2$  в газовую фазу переходят оксиды фосфора.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Технология фосфора*/ Под ред. В. А. Ершова и В. Н. Белова. Л.: Химия, 1979. 336 с. — [2] *Бобкова Н. М.* Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений. Минск: Выпэйш. школа, 1984. 256 с. — [3] *Печковский В. В., Соколов М. Т., Дзюба Е. Д. и др.* — ЖПХ, 1985, т. 58, № 12, с. 2637—2641. — [4] *Синярев Г. Б., Ватолли Н. А., Трусов Б. Г., Моисеев Г. М.* Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982. 263 с. — [5] *Varin I., Knapske O.* Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Berlin: Springer, 1973. 921 S. — [6] *Naas J. L., Robinson G. R., Hemingway B. S.* — J. Phys. Chem. Ref. Data, 1981, vol. 10, N 3, p. 575—669. — [7] *Термодинамические константы веществ* / Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1976—1982, вып. 1—4. — [8] *Кубашевский О., Олюкк С. Б.* Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982. 391 с. — [9] *Вольфкович С. И., Илларионов В. В., Ремен Р. Е., Сохлаков А. И.* — ЖПХ, 1962, т. 35, вып. 6, с. 1165—1167. — [10] *Шевцова Н. Н., Вольфкович С. И., Азиев Р. Г.* — Вестн. МГУ, Химия, 1981, т. 22, вып. 2, с. 512—513. — [11] *Соколов М. Т., Печковский В. В., Дзюба Е. Д.* — ЗЛ, 1979, т. 45, № 1, с. 43—44.

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступила в Редакцию  
3 января 1985 г.

УДК 662.743 : 628.34

ЖПХ, № 4, 1986 г.

## ЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ 2,6-ЛУТИДИНА ИЗ СМЕСИ ГОМОЛОГОВ ПИРИДИНА ВОДОЙ И БЕНЗИНОМ

*В. А. Костюк, И. И. Сливинская, В. Н. Жарова*

Важным элементом технологии выделения и переработки азотистых оснований из продуктов гидрогенизационного ожжения бурых углей [1] является разработка условий получения индивидуальных соединений из смеси гомологов. Одной из наиболее ценных составных частей суммарных азотистых оснований является  $\delta$ -пиколиновая фракция, выкипающая при температуре от 138 до 140°. В ее состав входят: 2-, 3-, 4-пиколины (5,0, 30,0, 30,0 %) и 2,6-лутидин (30,0 %), а также примесные компоненты (5,0 %), включающие изомеры лутидина и следы пиридина.

Известен способ последовательного выделения 4- и 3-пиколинов и 2,6-лутидина из  $\delta$ -пиколиновой фракции методом диссоциативной экстракции [2]. Недостатком этого метода является использование серной кислоты, нейтрализация и регенерация которой усложняет технологию разделения. В связи с этим проведено исследование выделения 2,6-лутидина из смеси гомологов в гетерофазной системе двух растворителей: вода—бензин. Бензин или петролейный эфир с пределами выкипания 80—100° и иодным числом, равным 0, включает предельные углеводороды  $C_5$ — $C_8$ . Использование доступных, но не достаточно селективных растворителей предусматривает применение высокоэффективной экстракционной аппаратуры, такой, например, как колонные экстракторы с вибрирующими ситами, и позволяет создать безотходную технологию получения 95 %-ного 2,6-лутидина. Высокий выход продукта (не менее 90 %) и дешевизна экстрагентов обеспечивает достаточную экономичность процесса. 2,6-Лутидин является исходным сырьем для получения лекарственных препаратов, таких как нанофин, димеколин и высокоэффективного антиатеросклеротического препарата ангинина (аналоги: пармидин, про-