

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ФТОРАПАТИТ

М.Т.Соколов, В.В.Печковский, С.А.Белов (Минск)

Фторапатит природных фосфатов является перспективным сырьем для производства соединений фтора.

В данной работе представлены результаты термодинамического анализа, целью которого было исследовать влияние оксидов кремния и титана (отдельно и совместно) на параметры процесса термического обесфторивания фторапатита и определить состав образующихся при этом продуктов. Анализ проводили методом минимизации полных потенциалов по программе, разработанной в МВТУ им.Баумана. В расчете задавались следующие условия: давление 0,1 МПа (атмосфера азота) и 13 Па (атмосфера воздуха), массовое отношение газ:твердое равно 1.

Результаты термодинамического анализа, проведенного в интервале температур 300–2500 К, для систем  $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$  (1),  $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6 + 10\text{SiO}_2$  (2),  $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6 + 10\text{TiO}_2$  (3),  $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6 + 10\text{SiO}_2 + 10\text{TiO}_2$  (4),  $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6 + 10\text{SiO}_2 + 3\text{TiO}_2$  (5) показали, что разложение фторапатита (система 1) при давлении 0,1 МПа происходит при температуре 1400 К с образованием  $\text{CaF}_2$  и  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ . Трикальцийфосфат устойчив вплоть до 2500 К, а  $\text{CaF}_2$  при 2200 К полностью переходит в газовую фазу. Снижение давления до 13 Па оказывает влияние только на температуру начала перехода  $\text{CaF}_2$  в газовую фазу (снижается до 1600 К).

В присутствии добавок  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  (системы 2 и 3) химизм разложения фторапатита существенно меняется. Так, в системе 2 фтор в газовую фазу при 1400 К переходит в виде  $\text{SiF}_4$ , а при более высоких температурах (1600 К) —  $\text{SiOF}_2$ . При пониженном давлении и 2000 К фтор находится в виде газообразного  $\text{CaF}_2$ , а выше 2300 К — газообразного  $\text{CaF}$ . В системе 3 фтор в газовую фазу переходит в виде  $\text{TiF}_4$ , который затем последовательно превращается в  $\text{TiF}_3$  (1700 К) и  $\text{TiF}_2$  (2200 К) — при пониженном давлении, а выше 2300 К весь фтор находится в виде газообразного  $\text{CaF}$ .

При давлении в системе 3 0,1 МПа разложение фторапатита не идет так глубоко: переход  $\text{TiF}_4 \rightarrow \text{TiF}_3$  наблюдается только при 2100 К.

Совместное присутствие  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  приводит к образованию  $\text{CaTiSiO}_5$  с выделением в газовую фазу оксидов фосфора. Состав фторсодержащих продуктов зависит в основном от количества в системе  $\text{TiO}_2$ . Так, в системе 4 (давление 0,1 МПа и 13 Па) наблюдаются следующие превращения фторсодержащих соединений:  $\text{SiF}_4 \xrightarrow{1700\text{ К}} \text{POF}_3 \xrightarrow{2300\text{ К}} \text{POF}_3, \text{SiOF}_2, \text{TiF}_4, \text{TiF}_3$ .

При меньшем содержании  $\text{TiO}_2$  (система 5), кроме  $\text{SiF}_4 \rightarrow \text{POF}_3 \rightarrow \text{SiOF}_2$ , при пониженном давлении и температуре выше 2000 К в газовую фазу переходят  $\text{CaF}_2$ , а затем  $\text{CaF}$ .