

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 CaF_2 и $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$. Трикальцийфосфат устойчив вплоть до 2500 К, а CaF_2 при 2200 К полностью переходит в газовую фазу. Снижение давления до 13 Па оказывает влияние только на температуру начала перехода CaF_2 в газовую фазу (снижается до 1600 К).

В присутствии добавок SiO_2 и 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 SiF_4 , а при более высоких температурах (1600 К) – SiOF_2 . При пониженном давлении и 2000 К фтор находится в виде газообразного CaF_2 , а выше 2300 К – газообразного CaF . В системе 3 фтор в газовую фазу переходит в виде TiF_4 , который затем последовательно превращается в TiF_3 (1700 К) и TiF_2 (2200 К) – при пониженном давлении, а выше 2300 К весь фтор находится в виде газообразного 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 SiO_2 и TiO_2 приводит к образованию CaTiSiO_5 с выделением в газовую фазу оксидов фосфора. Состав фторсодержащих продуктов зависит в основном от количества в системе 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 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 CaF_2 , а затем CaF .