

А. И. ТЕТЕРЕВКОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ,  
Н. В. БОРИСОВА, В. В. ЮРЧЕНКО

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОСФАТОВ С РАСПЛАВЛЕННЫМИ ХЛОРИДАМИ

Широкое применение в промышленности хлоридов фосфора для производства фосфорсодержащих ядохимикатов, фармацевтических препаратов, пластических масс и неорганических полимеров [1] обуславливает внимание к методам их получения.

Большой практический и теоретический интерес представляет способ производства хлоридов фосфора путем хлорирования природных фосфатов в расплаве хлоридов. Этот метод позволяет значительно упростить технологию производства хлоридов фосфора и снизить их себестоимость. Процесс хлорирования природных фосфатов в расплаве хлоридов изучен [2] далеко не достаточно. Мало изучены кинетика и механизм хлорирования. Для выяснения механизма и обоснования кинетики хлорирования очень важно знать растворимость фосфатов в расплаве хлоридов и процессы, протекающие при растворении.

Нами изучены взаимодействие синтезированных (гидроксилapatита [3], трикальцийфосфата и фторапатита [4]) и некоторых природных фосфатов (табл. 1) с хлоридами кальция и натрия, определена растворимость указанных фосфатов в последних.

Таблица 1

Состав природных фосфатов

Фосфат	Содержание, %						
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	F	SO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Кольский апатитовый концентрат (АК)	39,4	52,0	2,94	0,25	—	—	1,0
Кингисеппская фосфоритная мука (КФМ)	28,75	41,30	1,95	—	7,2	15,1	0,3
Маардуская фосфоритная мука (МФМ)	26,3	44,1	2,30	—	3,50	н. о.	0,2

Синтезированные фосфаты исследовались методами бумажной хроматографии [5], химического и рентгенофазового анализов, снятием инфракрасных спектров поглощения. Установлено полное соответствие их химического состава и строения с литературными данными. В работе использовался хлористый натрий марки ХЧ и прокаленный хлористый кальций марки «чистый». Последний применялся в качестве расплава для изучения растворимости природных фосфатов; для изучения растворимости синтезированных фосфатов хлористый кальций подвергался хлорированию смесью хлора и окиси углерода при температуре 1123° К. В очищенном CaCl<sub>2</sub> окиси кальция и молекулярного хлора химическим анализом не обнаружено.

Растворимость фосфатов кальция в расплаве хлоридов определялась изотермическим методом в фарфоровой ячейке, снабженной трубкой для подачи азота, термопарой и электродами для измерения электропроводности (рис. 1).

Один электрод опускался непосредственно в расплав, а другой помещался в кварцевую трубку диаметром 10 мм, конец которой был оттянут в капилляр диаметром 1,0—1,5 мм и длиной 50 мм. Капилляр увеличивал сопротивление между электродами и позволял измерять его более точно.

Измерения электропроводности проводились для наблюдения за установлением равновесия между расплавом и растворяемым веществом.

Сопротивление расплава измерялось на токе промышленной частоты с помощью моста Р-38. Расплав в капилляре перед измерением электропроводности обновлялся путем вытеснения его азотом.

Температура расплава измерялась хромель-алюмелевой термопарой и поддерживалась постоянной электронным потенциометром ЭПД-12.

В ячейку помещалось определенное количество хлорида, расплав доводился до заданной температуры и вносилась навеска исследуемого вещества. Расплав перемешивался в течение 15 мин азотом, отстаивался от взвешенных частиц в течение 30 мин и с помощью металлического стержня отбиралась проба расплава на анализ. В некоторых опытах анализируемый расплав фильтровался через плотный кварцевый фильтр.

Растворимость фосфатов в расплаве хлоридов определялась путем химического анализа отобранной пробы на содержание  $P_2O_5$ . В чистых и природных фосфатах определение кальция проводилось оксалатным методом [6]. Небольшие количества кальция определялись комплексонометрическим методом [7]. Хлорид-ион в исследуемых продуктах анализировался меркуриметрическим методом [7].

Растворимость фосфатов кальция в расплаве хлористых солей незначительна. Так, при внесении в расплав хлористого натрия при температуре 1123° К трикальцийфосфата, фторапатита и гидроксилпатита до 5% практически растворяется только 0,2—0,5% фосфатного вещества (рис. 2). По мере растворения фосфата электропроводность хлоридного расплава увеличивается от  $3,58 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  до  $4,59 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  для гидроксилпатита, до  $3,99 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  для трикальцийфосфата и до  $3,69 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  для фторапатита (рис. 2).

Ионы, которые могут образоваться при диссоциации фторапатита и трикальцийфосфата, отличаются значительными размерами, поэтому подвижность их невелика. Электропроводность может возрасти лишь в случае введения в расплав высокоподвижных ионов. Наиболее вероятно появление высокоподвижного иона гидроксила. Электропроводность едкого натра, при диссоциации которого образуется ион гидроксила, примерно в два раза выше, чем хлористого натрия [9]. Вероятно, в расплаве протекает обменная реакция

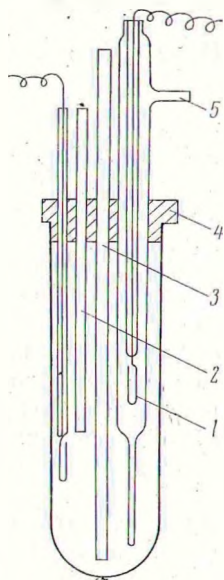


Рис. 1. Ячейка для измерения электропроводности расплавов:

1 — платиновые электроды; 2 — чехол термопары; 3 — трубка для подачи азота; 4 — тефлоновая пробка; 5 — чехол электрода с капилляром и патрубком для подачи азота.



Для проверки этого предположения расплав, полученный при взаимодействии гидроксилapatита или трикальцийфосфата с хлористым натрием, растворялся в воде и отфильтровывался нерастворимым осадок. Осадок сушился при 373° К и исследовался методами химического и рентгенофазового анализов. Фильтрат анализировался на содержание гидроксида натрия, пятиоксида фосфора и кальция.

Рентгенофазовым анализом установлено, что нерастворимый в воде осадок состоит из хлорапатита, образующегося по реакции (1), и незначительного количества ренанита —  $\text{NaCaPO}_4$ . Образование последнего происходит, по-видимому, по уравнению



По реакции (2) одновременно с ренанитом появляется хлористый кальций, хорошо растворимый в воде.

Анализом фильтрата установлено, что он содержит гидроокись, кальций и пятиокись фосфора. Так, для системы гидроксилapatит — хлористый натрий в водном растворе нашли:  $\text{P}_2\text{O}_5$ —0,060%,  $\text{Ca}^{2+}$  — 0,049%,  $\text{NaOH}$  — 0,104%. Молярное соотношение в водорастворимой части  $\text{P}_2\text{O}_5:\text{CaCl}_2:\text{NaOH}$  равно 1:2,8:6,2. Довольно большая доля гидроокиси по сравнению с хлористым кальцием указывает, что преобладающим процессом является образование хлорапатита по реакции (1). Наличие водорастворимых соединений фосфора объясняется частичным гидролизом ренанита при растворении.

Присутствие гидроокиси в расплаве для системы хлористый натрий—трикальцийфосфат обусловлено содержанием в последнем сорбированной воды [8]. Содержание гидроокиси в данной системе значительно меньше, чем в расплаве системы  $\text{NaCl}-\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , вследствие чего электропроводность системы  $\text{NaCl} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  значительно ниже.

Расплав системы хлористый натрий — фторапатит не содержит гидроксида натрия и обладает самой низкой электропроводностью (см. рис. 2, кривая 2).

Растворимость кингисеппской фосфоритной муки (КФМ) в расплаве хлористого натрия незначительна — 0,057%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , в результате растворения электропроводность расплава увеличивается с 3,58 до 5,29  $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$

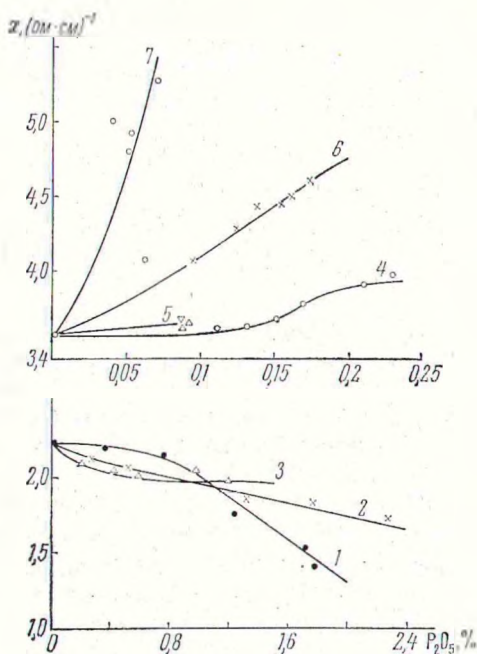


Рис. 2. Зависимость электропроводности расплава при 1123° К от количества растворенного фосфата для систем: 1 —  $\text{CaCl}_2 + \text{фторапатит}$ ; 2 —  $\text{CaCl}_2 + \text{трикальцийфосфат}$ ; 3 —  $\text{CaCl}_2 + \text{гидроксилapatит}$ ; 4 —  $\text{NaCl} + \text{трикальцийфосфат}$ ; 5 —  $\text{NaCl} + \text{фторапатит}$ ; 6 —  $\text{NaCl} + \text{гидроксилapatит}$ ; 7 —  $\text{NaCl} + \text{кингисеппская фосфоритная мука}$ .

(см. рис. 2, кривая 4). Анализами было установлено наличие гидроокиси натрия в расплаве. Это свидетельствует о присутствии гидроксилпатита в природном фосфате. По литературным данным [9], фосфатное вещество фосфоритов представлено курскиком —  $\text{Ca}_{10}\text{P}_{4,8}\text{Si}_{1,2}\text{O}_{22,8}(\text{F}_1\text{OH})_{3,2}$ , франколином —  $\text{Ca}_{10}\text{P}_{5,2}\text{Si}_{0,8}\text{O}_{23,2}\text{F}_{1,8}(\text{OH})$  и частично фторапатитом  $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$ . Высокое содержание усвояемой пятиокиси фосфора (6—8%) и двуокиси углерода в фосфоритах Кингисеппского и Маардуского месторождений (МФМ) (см. табл. 1) указывает на значительное содержание лимоннорастворимого курскита. Очевидно, курскит, так же как и гидроксилпатит, реагирует с хлористым натрием по реакции, сходной с уравнением (1).

Растворимость чистых и природных фосфатов в расплаве хлористого кальция значительно выше, чем в хлориде натрия (табл. 2). По мере

Таблица 2

## Растворимость фосфатов кальция в хлоридных расплавах

Температура, °К	Расплав хлорида	Растворимость синтезированных и природных фосфатов, % $\text{P}_2\text{O}_5$						Растворимость фосфа- тов по лит. данным, % $\text{P}_2\text{O}_5$ [2]	
		$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	КФМ	МФМ	АК	Ф. М. Кара-Тай	АК
1123	NaCl	0,12	0,17	0,09	0,06	0,050	0,12	—	—
1123	CaCl <sub>2</sub>	1,78	—	1,71	1,85	1,93	1,62	1,92	1,68
1173	CaCl <sub>2</sub>	2,0	—	1,80	2,25	2,20	1,94	—	2,43

растворения фосфатов в расплаве хлористого кальция электропроводность его уменьшается (см. рис. 2). Очевидно, фосфаты кальция при взаимодействии с хлористым кальцием образуют сложные, малоподвижные ионы, что и вызывает уменьшение электропроводности.

Сравнивая электропроводность чистых солей при 1173° К [9]: NaCl — 3,77, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—2,23, NaOH—8\*, CaCl<sub>2</sub>—2,38 ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>\*\*\*, видим, что сульфат натрия, который при диссоциации образует тетраэдрический ион SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, сходный по строению и близкий по величине с ионом PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> обладает значительно меньшей электропроводностью, чем хлористый натрий. Электропроводность у хлористого кальция в 1,5 раза меньше, чем у хлористого натрия, что связано с меньшей степенью диссоциации хлорида кальция [11]. Ион кальция обладает почти таким же ионным радиусом, что и натрий, однако заряд его в два раза больше, чем у последнего, вследствие чего кальций более склонен к образованию в расплавах ионных комплексов. Из изложенного следует, что растворение фосфатов кальция в расплаве хлорида кальция должно уменьшать электропроводность.

Уменьшение электропроводности при растворении фосфата характерно для всех систем хлористый кальций — фосфат.

Более высокая электропроводность систем с гидроксилпатитом объясняется, вероятно, присутствием незначительного количества гидроокиси кальция, образующейся по реакции



\* Найдено экстраполяцией табличных данных [10].

\*\* Получено интерполяцией справочных данных [10].

Электропроводность системы  $\text{CaCl}_2 - \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  резко падает с ростом концентрации растворенного фосфата. По-видимому, при растворении фторапатита в расплаве хлорида кальция основным процессом является комплексобразование.

Для выяснения состава продуктов взаимодействия фосфатов с расплавом  $\text{CaCl}_2$  застывший плав растворялся в воде, отфильтровывался осадок, промывался водой до отсутствия реакции на хлор-ион и сушился при  $373^\circ \text{K}$ . Осадок анализировался на  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$ .

Нерастворимый в воде остаток системы хлористый кальций — гидроксилapatит содержал  $\text{P}_2\text{O}_5 - 22,0\%$ ,  $\text{Cl}^- - 15,9\%$ ,  $\text{Ca}^{2+} - 36,7\%$ . Рентгенофазовым анализом остатка установлено, что основной кристаллической фазой является хлорапатит. Пики других предполагаемых веществ либо совпадали с пиками хлорапатита, либо были слишком малы для надежной идентификации. Высокое содержание кальция и хлора, низкое содержание пятиоксида фосфора в нерастворимом осадке указывают, что, помимо хлорапатита, в нем содержатся и другие соединения. Можно полагать, что образуется вещество, аналогичное вайнериту; последний обнаружен при взаимодействии гидроксилapatита с хлористым магнием [12]. Кристаллическая структура вайнерита не изучена.

Растворимость фосфатов кальция в расплаве хлористого кальция заметно увеличивается с повышением температуры (табл. 2). Расчетами по уравнению

$$\ln \frac{C_2''}{C_2'} = \frac{Q}{R} \frac{T'' - T'}{T'' \cdot T'}$$

где  $C_2'$  и  $C_2''$  — концентрация растворенного вещества при температурах  $T'$  и  $T''$  соответственно,  $Q$  — теплота растворения,  $R$  — газовая постоянная, найдены теплоты растворения трикальцийфосфата и фторапатита в расплаве хлористого кальция. Теплота растворения трикальцийфосфата ( $25 \pm 3$  кдж/моль) значительно больше, чем фторапатита ( $10 \pm 1$  кдж/моль). Значительно большая теплота растворения трикальцийфосфата объясняется, по-видимому, образованием хлорапатита, которое протекает с поглощением тепла.

Зависимость растворимости чистых фосфатов и кингисеппской фосфоритной муки в расплавленных хлоридах от времени представлена на рис. 3.

Равновесие между твердой фазой и раствором устанавливается весьма медленно. В случае растворения фторапатита насыщение достигается за 90 мин (рис. 3, кривая 2) для системы  $\text{NaCl} + \text{фторапатит}$  и за 225 мин (рис. 3, кривая 6) для системы  $\text{CaCl}_2 + \text{фторапатит}$ .

При растворении трикальцийфосфата (рис. 3, кривые 4, 7) и гидроксилapatита (рис. 3, кривые 3, 5) равновесие не достигается даже в течение 270 мин.

Растворение кингисеппской фосфоритной муки в расплавленном хлористом натрии происходит аналогично растворению фторапатита в том же расплаве.

В последующем, при определении растворимости, суспензия фосфатов в расплаве перемешивалась азотом в продолжение 3—4 час и отстаивалась перед отбором проб на анализ 3 час.

Растворимость природных фосфатов несколько больше растворимости чистых фосфатов кальция (см. табл. 2). Природные фосфаты практически представляют собой сумму различных фосфатов: фторапатита,

трикальцийфосфата, гидроксилapatита, карбонатапатита и различных примесей. Большая растворимость природных фосфатов может быть в какой-то мере объяснена наличием примесей, которые деформируют кристаллическую структуру фосфата, увеличивая его растворимость (табл. 2).

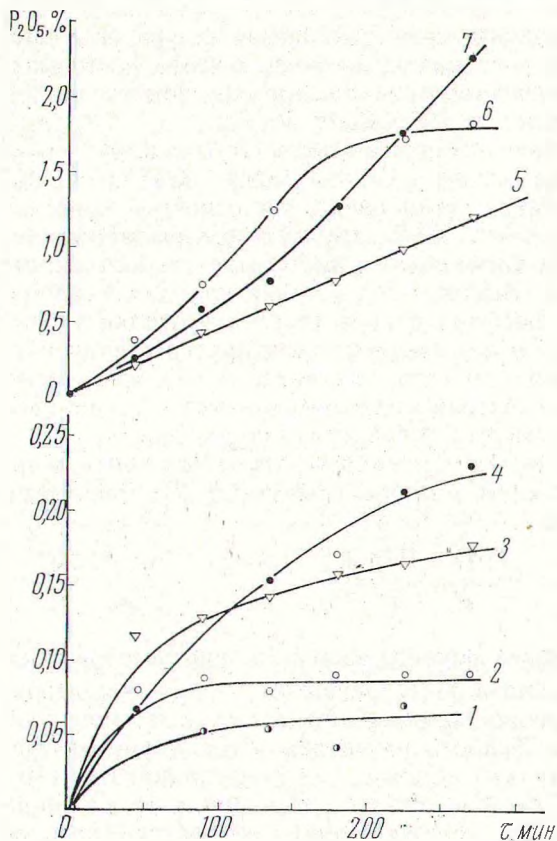


Рис. 3. Зависимость количества растворенного фосфата в расплаве при 1123° К от времени растворения для систем: 1 — NaCl + кингисепская фосфоритная мука; 2 — NaCl + фторапатит; 3 — NaCl + гидроксилapatит; 4 — NaCl + трикальцийфосфат; 5 — CaCl<sub>2</sub> + гидроксилapatит; 6 — CaCl<sub>2</sub> + фторапатит; 7 — CaCl<sub>2</sub> + трикальцийфосфат.

ными минералами (курскитом, франколитом), различающимися частично при температуре растворения.

Все фосфаты растворяются в хлористом кальции значительно лучше, чем в хлористом натрии. Этот факт хорошо объясняется с учетом разницы в обобщенных моментах растворителя и растворенного вещества [14].

Обобщенные моменты катионов кальция и натрия отличаются значительно: они равны 1,02 и 1,92 соответственно, поэтому растворимость фосфатов кальция в хлористом натрии незначительна. При растворении фосфатов кальция в хлористом кальции обобщенные моменты катионов равны и растворимость значительно больше [14].

Из сопоставления полученных нами данных о растворимости апатитового концентрата (АК) в расплаве хлористого кальция с литературными [13] видно, что при 1123° К получены весьма близкие результаты — расхождение в пределах ошибки анализа (см. табл. 2). При температуре 1173° К наши данные ниже полученных Софроновым [13]. Расхождение объясняется большим временем отстаивания суспензии (3 часа) в наших опытах и применением кварцевых фильтров, которые исключали попадание взвешенных частиц в анализируемые пробы. По-видимому, данные Софрона несколько завышены.

Апатитовый концентрат растворяется в несколько меньшей мере, чем фосфаты Кингисеппа и Маарду. Он содержит главным образом фторапатит с весьма прочной кристаллической решеткой, и растворимость его должна быть ниже, чем фосфатов, в которых фосфатное вещество представлено более слож-

### Выводы

1. Процессы взаимодействия фосфатов с расплавами хлоридов натрия и кальция изучены методами измерения электропроводности, рентгенофазового и химического анализов.

2. Растворение гидроксилapatита и кингисеппской фосфоритной муки в расплаве хлористого натрия сопровождается обменной реакцией, в результате которой образуются гидроокись натрия, хлорапатит и натриевокальциевый фосфат. Электропроводность системы при этом возрастает.

3. Растворение гидроксилapatита и трикальцийфосфата в расплаве хлористого кальция сопровождается образованием хлорсодержащих фосфатов. Электропроводность расплава при растворении фосфатов уменьшается вследствие появления малоподвижных комплексных ионов.

4. Определена растворимость гидроксилapatита, фторапатита, трикальцийфосфата, фосфоритов месторождений Маарду и Кингисеппа, апатитового концентрата в хлоридах натрия и кальция при 1123° и 1173° К.

### Литература

- [1] Неорганические полимеры. М., 1961. [2] В. В. Печковский, А. Л. Софронов. ЖПХ, 39, 6, 1225—1230 (1966). [3] Г. Брауер. Руководство по препаративной неорганической химии. М., 1956, 272. [4] С. И. Вольфович, В. В. Илларионов, Р. Е. Ремен, А. И. Соклаков. ЭПХ, 35, 6, 1165—1167 (1962); З. Г. Смирнов, В. В. Илларионов, С. И. Вольфович. ЖНХ, 7, 8, 1779 (1962). [5] N. Grunze, E. Thilo. Die Papier—Chromatographie die kondensierten Phosphate. Acad—Verlag—Berlin, 1955. [6] Ф. Н. Кельман, Е. Б. Бруцкус, Р. Х. Ошерович. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. М., 1965, 258, 269. [7] Г. Шарло. Методы аналитической химии. М.—Л., 1966, 650, 894. [8] Jacob R. Ind. Eng. Chem., 22, 1385 (1930). [9] Р. П. Озеров, А. Н. Гриншпан, Г. И. Бушинский, М. Б. Куперман. ЖПХ, 37, № 4, 716—721 (1964). [10] Справочник химика. Т. 1. М.—Л., 1962. [11] Б. Ф. Марков, Ю. К. Делимарский. Укр. хим. ж., 3, 19, 255, (1953). [12] A. Heinz. Freiburger Forschungsch, A, 123, 478—486 (1959). [13] А. Л. Софронов. Канд. дисс. Пермь, 1966. [14] Н. К. Воскресенская, Г. Н. Кащев. Изв. сект. физико-химического анализа, 25, 168, (1954); 27, 255—267 (1956).