

апатита объясняется, очевидно, тем, что растворение сопровождается взаимодействием гидроксилapatита с хлористым натрием [уравнение (1)]. Процесс растворения определяется скоростью диффузии, выражаемой уравнением

$$\frac{dc}{d\tau} = k \left(\frac{c_{\text{нас}} - c_{\tau}}{\delta} \right), \quad (I)$$

где $\frac{dc}{d\tau}$ — изменение концентрации в единицу времени; k — константа скорости растворения; $c_{\text{нас}}$, c_{τ} — концентрации насыщения и текущая соответственно; δ — толщина диффузионного слоя.

В проводимых опытах интенсивность перемешивания была постоянной, а толщину слоя можно считать постоянной, что позволяет объединить эту величину с константой. После интегрирования и преобразования получим

$$c_{\tau} = c_{\text{нас}} (1 - e^{-k\tau}). \quad (II)$$

По уравнению (2) была рассчитана константа скорости растворения трикальцийфосфата K^1 , равная $1.0 \cdot 10^{-3}$ сек $^{-1}$. Расчетные данные отличаются от экспериментальных не более чем на 10%.

В ы в о д ы

1. Изучена растворимость чистых и природных фосфатов в расплавленном NaCl. Установлено, что абсолютная величина растворимости всех фосфатов с ростом температуры увеличивается, а склонность к обменным реакциям — уменьшается. Определены теплоты растворения $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ и апатитового концентрата в расплаве хлористого натрия.

2. Скорость растворения фосфатов в расплаве CaCl_2 подчиняется уравнению диффузионной кинетики. Скорость растворения при 1273°K возрастает в ряду трикальцийфосфат < апатитовый концентрат < фтор-апатит < гидроксилapatит.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] J. Liebig, G. Wekner, H. Krausenecker, K. Schwalz, Chem. Techn., 12, 5, 254 (1960). — [2] А. И. Тетеревков, В. В. Печковский, Н. В. Борисова, Изв. АН БССР, Сер. хим., 5, 56 (1969). — [3] Г. Брауер. Руководство по препаративной неорганической химии. ИЛ, М., 272 (1956). — [4] С. И. Вольфович, В. В. Илларионов, Р. Е. Ренен и З. Г. Соклаков, ЖХХ, XXXV, 6, 1165 (1962). — [5] З. Г. Смирнов, В. В. Илларионов, С. И. Вольфович, ЖНХ, 7, 8, 1779 (1962).

Поступило в Редакцию
18 февраля 1969 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЗМА ХЛОРИРОВАНИЯ ФОСФАТОВ В РАСПЛАВЕ ХЛОРИДОВ

А. И. Тетеревков, В. В. Печковский и Н. В. Борисова

Белорусский технологический институт имени С. М. Кирова

Хлорирование фосфатов представляет значительный интерес как способ прямого получения хлоридов фосфора [1-4], которые могут быть переработаны на фосфорную кислоту и удобрения. Однако механизм и кинетика процесса хлорирования фосфатов недостаточно изучены.

С целью исследования некоторых вопросов механизма и кинетики процесса хлорирования фосфатов в расплаве хлоридов и проведена данная работа.

Хлорировали синтетические трикальцийфосфат и фторapatит. Химическим анализом установили соответствие их состава расчетному, а рентгенофазовым — идентичность их структуры литературным данным. В качестве восстановителя использовали активированные угли марок БАУ и КАД с величиной частиц $+0.25 \div -1.00$ мм. Хлорирование проводили при 850° в расплаве хлористого натрия при различной продолжительности опыта и расходе хлора 8.4 л/час по методике, описанной ранее [6]. В отходящем газе определяли содержание хлоридов фосфора, поглощая их CCl_4 , хлора, окиси и двуокиси углерода.

Электропроводность расплава измеряли мостом переменного тока Р-38. Измерительная ячейка состояла из двух кольцевых молибденовых электродов, разделенных кварцевым капилляром диаметром 1.0—1.5 мм и длиной 50 мм. Постоянную

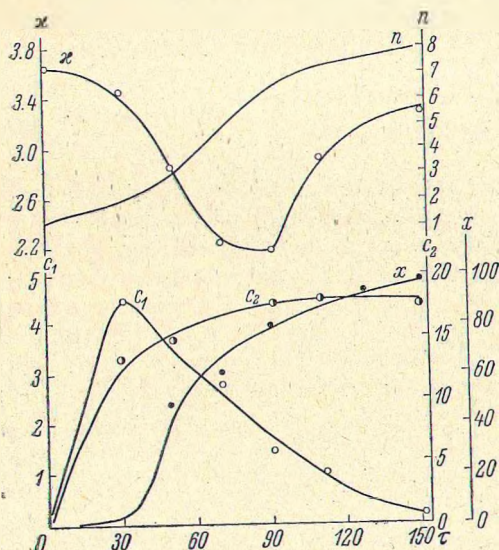


Рис. 1. Зависимость состава и электропроводности расплава от продолжительности хлорирования.

C_1 и C_2 — концентрации фосфатов (в пересчете, на P_2O_5) и CaCl_2 в расплаве соответственно (вес. %), x — удельная электропроводность ($\Omega^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), n — среднее число атомов фосфора в молекуле фосфата, τ — время (мин.), x — степень выделения хлоридов фосфора (%).

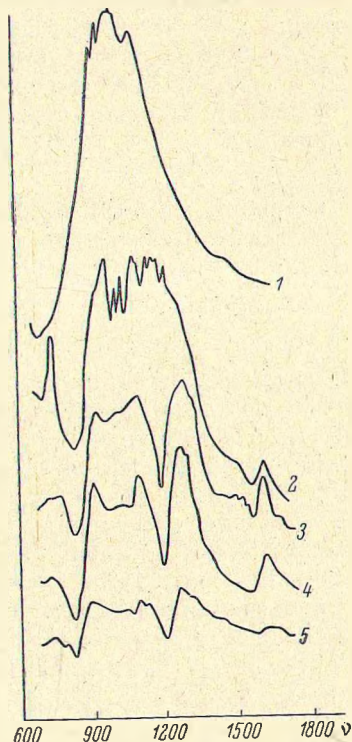


Рис. 2. Инфракрасные спектры закаленных проб плава.

ν — волновое число (см^{-1}). 1 — исходный $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, спектры проб, отобранных через промежуток времени после начала хлорирования: 2 — 30, 3 — 90, 4 — 150, 5 — 200; в пробах 4 и 5 растворимые соли удалены водной отмывкой.

ячейку устанавливали по расплаву хлористого натрия марки х. ч. при 850° .

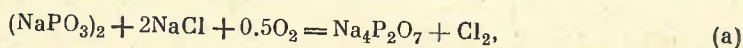
Пробы охлажденного плава анализировали на содержание фосфатов, хлористого кальция и общее содержание катиона кальция. Наличие полиформ фосфатов устанавливали методом восходящей бумажной хроматографии [6] и инфракрасной спектроскопии. ИК-спектры твердых образцов снимали на приборе ИКС-14, используя методику прессования таблеток с бромистым калием или хлористым натрием. Инфракрасные спектры растворов хлоридов фосфора в CCl_4 снимали на спектрометре UR-10.

Содержание растворимых фосфатов в расплаве в процессе хлорирования изменяется весьма значительно. Растворимость трикальцийфосфата в NaCl при 850° равна 0.12%, а в расплаве хлористого натрия, содержащем 20 вес. % CaCl_2 , растворимость его увеличивается до 0.15% в пересчете на P_2O_5 . Через 30 минут после начала опыта концентрация фосфатов

в расплаве достигает 4.46% P_2O_5 . При дальнейшем хлорировании она плавно уменьшается (рис. 1, кривая c_1). Анализ газовой фазы показал, что выделение хлоридов фосфора в начальный период не происходит, степень хлорирования фосфата по фосфору близка к нулю (кривая x). В то же время в этот период резко возрастает содержание хлористого кальция (кривая c_2), при дальнейшем хлорировании концентрация $CaCl_2$ в расплаве увеличивается незначительно. При достижении максимальной концентрации фосфатов в расплаве наблюдается интенсивное выделение хлоридов фосфора, скорость этого процесса замедляется во времени по мере уменьшения концентрации фосфатов в расплаве (кривая x).

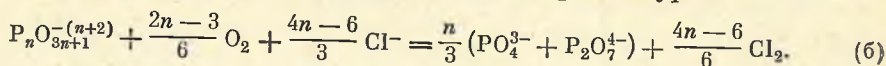
Найдено, что на первой стадии процесса происходит образование конденсированных фосфатов, которые растворяются в расплавленных хлоридах значительно лучше, чем ортофосфат.

Наличие полифосфатов в расплавах можно установить по их взаимодействию с кислородом и различными солями. Метафосфаты реагируют при повышенных температурах с кислородом и хлоридами, окисляясь до пирофосфата [7]; при взаимодействии с сульфатами и нитратами метафосфаты превращаются в ортофосфаты [8, 9]. Реакция метафосфата натрия с кислородом и хлористым натрием [10]:



сопровождается выделением хлора, по количеству которого можно судить о концентрации метафосфатов в расплаве.

Термографическими исследованиями проб плава нашли, что интенсивное взаимодействие конденсированных фосфатов с кислородом начинается при 535°. Чистые хлориды натрия и кальция при этой температуре с кислородом практически не реагируют. По данным хроматографического анализа, взаимодействие конденсированных фосфатов с кислородом и хлоридами протекает с образованием смеси пиро- и ортофосфата. В общем виде данный процесс в ионной форме можно выразить уравнением



Из уравнения (б) молярное отношение количества выделившегося хлора к количеству фосфатов (в пересчете на P_2O_5) равно:

$$m_{Cl_2}/m_{P_2O_5} = k = (4n-6)/3n \text{ или } n = 6/(4-3k), \quad (в)$$

где m_{Cl_2} и $m_{P_2O_5}$ — числа молей хлора и пятиоксида фосфора соответственно.

По содержанию фосфатов в плаве и количеству выделившегося хлора можно рассчитать по уравнению (в) среднее число атомов фосфора в молекуле фосфатов (степень конденсации — n).

Для определения количества выделяющегося хлора при взаимодействии конденсированных фосфатов с кислородом образец плава весом 1 г в фарфоровой лодочке выдерживали при 550° в продолжение 3 часов в токе воздуха, высушенного над серной кислотой и перхлоратом магния. Выделяющийся хлор поглощали раствором иодистого калия. Данные расчетов по уравнению (в) приведены на рис. 1 (кривая n). В процессе хлорирования степень конденсации фосфатов увеличивается и достигает максимального значения в конце опыта (кривая n) — данный метод исследования свидетельствует об образовании конденсированных фосфатов при хлорировании ортофосфатов.

На образование в процессе хлорирования молоподвижных полифосфатных ионов указывают и данные об электропроводности расплава: во время опыта она значительно снижается, достигает минимального значения через 90 минут после начала опыта (рис. 1, кривая x) и затем увеличивается. Минимум электропроводности не совпадает с максимальным содержанием фосфатов в расплаве, что объясняется зависимостью электропро-

водности от концентрации и состава фосфатов в расплаве. Электропроводность метафосфатов почти в 4 раза ниже, чем соответствующих хлоридов [11]. Электропроводность расплавов метафосфат—хлористый натрий зависит от длины поли- и метафосфатных цепей [10].

В начале опыта увеличивается концентрация фосфатов и степень их конденсации (рис. 1, кривые c_1 и n) и электропроводность расплавов снижается. В конце опыта степень конденсации увеличивается незначительно, а концентрация фосфатов в расплаве значительно снижается, вследствие чего электропроводность возрастает (кривая x).

Из данных хроматографического анализа вытекает, что в расплаве содержатся различные фосфаты, концентрация которых значительно изменяется в процессе хлорирования. Исходный расплав до начала хлорирования содержал только ортофосфат. В пробе, отобранной через 30 минут после начала опыта, содержится пять различных форм фосфатов. Количественной хроматографией [12] установили распределение пятиокси фосфора между различными полифосфатами (вес. %):

Время (мин.)	Орто-	Пиро-	Триполи-	Тетраполи-	Мета-
30	2.4	49.4	32.0	10.2	6.0
50	1.0	39.9	23.5	27.6	8.2

По мере хлорирования состав фосфатов в расплаве усложняется. Через 50 минут почти исчезает ортофосфат и в расплаве содержатся главным образом пиро- и триполифосфат. При дальнейшем хлорировании концентрация пирофосфата уменьшается, и через 110 минут он в расплаве не обнаруживается, возрастает относительное содержание более конденсированных фосфатов. В конце опыта в расплаве находятся тетраполифосфат и более сложные фосфаты.

Из сопоставления данных о степени конденсации фосфатов (рис. 1, кривая n), найденной по выделению хлора при окислении, и данных бумажной хроматографии фосфатов видно, что первый метод дает приблизительно правильную картину среднего состава фосфатов в расплаве. ИК-спектры закаленных проб плава полностью соответствуют результатам хроматографического анализа.

Спектры поглощения образцов, отобранных во время хлорирования, резко отличаются от спектра исходного фосфата (рис. 2, кривая 1). Через 30 минут после начала опыта (кривая 2) основные полосы спектра поглощения соответствуют пирофосфату [13, 14] и метафосфату кальция [13, 15]. Широкие полосы в спектре пробы, взятой через 90 минут хлорирования (рис. 2, кривая 3), свидетельствуют о сложном составе фосфатов. Интенсивная полоса $1350-1270\text{ см}^{-1}$ указывает на значительное содержание мета- и полифосфатов [13, 15]. После отмывки водорастворимых солей спектр конденсированных фосфатов не изменяется (кривая 4). ИК-спектр конечной пробы плава, отмывого от хлоридов, имеет диффузный характер; полосы поглощения малоинтенсивны (кривая 5). Основные полосы поглощения свидетельствуют о присутствии мета- и полифосфатов.

Таким образом, все экспериментальные данные подтверждают образование конденсированных фосфатов в процессе хлорирования.

В начальный период процесса концентрации CaCl_2 и фосфатов в расплаве возрастают практически линейно (рис. 1, кривые c_1 и c_2), что указывает на постоянство скорости образования хлористого кальция, которая мало зависит от концентрации исходного фосфата в суспензии.

Для сравнения проведены опыты по хлорированию стандартного апатитового концентрата (АК) в присутствии каменного угля (10 г) при 850° и скорости подачи хлора 7.2 л/час. Загрузку АК изменяли от 20 до 30 г, а количество хлористого натрия оставалось постоянным — 150 г. При постоянном количестве восстановителя и постоянной скорости хлора скорость образования CaCl_2 и полифосфатов в начальный период не зависит

от величины загрузки АК (рис. 3). Вид кривых не зависит от вида хлорируемого фосфата и восстановителя (ср. рис. 1 и 3). Очевидно, хлорированию подвергается растворенный в расплаве фосфат и скорость растворения его значительно выше скорости хлорирования. Без восстановителя фосфаты не хлорируются.

Обработкой экспериментальных данных мы нашли, что скорость образования хлоридов фосфора пропорциональна концентрации фосфатов в расплаве и поверхности угля в степени, равной единице [5]. Скорость процесса зависит от физико-химических свойств расплава, вида фосфата и восстановителя и скорости хлора. С увеличением поверхностного натяжения расплава уменьшается поверхность контакта газ | расплав; с ростом вязкости расплава замедляется скорость диффузионных процессов; поэтому чем выше вязкость и поверхностное натяжение расплава, тем ниже скорость хлорирования. С ростом объемной скорости хлора увеличивается поверхность контакта газ | расплав и возрастает скорость хлорирования, последняя пропорциональна скорости хлора в степени, равной 0.18.

Состав отходящего газа зависит от концентрации угля в суспензии и скорости подачи хлора. При значительном избытке восстановителя в суспензии отходящий газ состоит главным образом из окиси углерода:

Время отбора газа на анализ (мин.)	0—25	25—42	42—62
Концентрация (объемн. %):			
CO ₂	25.4	20.0	19.0
CO	74.6	80.0	81.0

Концентрация СО увеличивается с течением времени хлорирования. В описываемых опытах непрореагировавший хлор поглощали иодистым калием и он при расчете состава газа не учитывался.

Состав образующихся хлоридов фосфора изучали методами химического анализа и инфракрасной спектроскопии. При значительном количестве угля и высоком содержании хлора в отходящем газе образуется треххлористый фосфор, который в зоне конденсации превращается в пятихлористый. В случае малого избытка хлора и малого количества угля в суспензии основным продуктом является хлорокись фосфора.

ИК-спектры растворов продуктов хлорирования в CCl_4 полностью соответствуют химическим анализам. В опыте, где использование хлора в расчете на образование POCl_3 составило 60%, основным продуктом является пятихлористый фосфор (рис. 4, кривая 1): полосы поглощения 460, 590 и 650 см^{-1} [16]. Двойной максимум 1303 и 1335 см^{-1} относится к валентным колебаниям связи $\text{P}=\text{O}$, а полосы 487 и 590 см^{-1} к валентным колебаниям связи $\text{P}-\text{Cl}$ в хлорокиси фосфора [17, 18]. Раздвоение полос объясняется присутствием в растворе комплексных соединений. Максимумы 548, 906 и 943 см^{-1} относятся, по-видимому, к сложным оксихлоридам. Спектр 2 (рис. 4) получен для смеси с более высоким содержанием хлорокиси фосфора. Полосы поглощения 1800, 850, 585 см^{-1} относятся, вероятно, к растворенному фосгену [17], а максимумы 2750, 2835 и

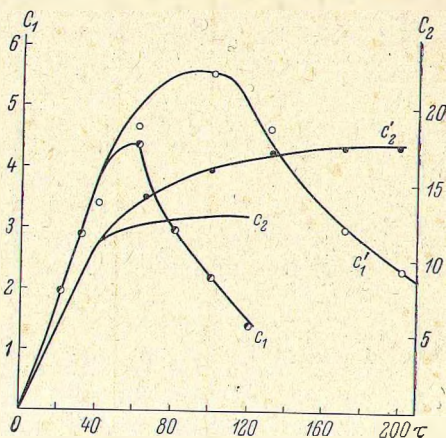
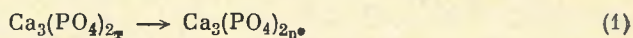


Рис. 3. Влияние содержания апатитового концентрата в суспензии на изменение состава расплава при хлорировании. C_1 и C_2 — концентрации фосфатов (в пересчете, на P_2O_5) и CaCl_2 в расплаве соответственно (вес. %). τ — время (мин.). C_1 и C_2 в суспензии 20 г апатитового концентрата, C_1' и C_2' — 30 г.

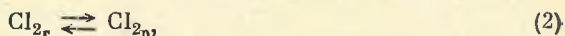
2930 см⁻¹ — к раствору HCl в CCl₄ [19]. Хлористый водород образуется при хлорировании вследствие присутствия воды в угле.

С учетом имеющихся данных можно описать основные стадии хлорирования фосфатов в расплаве хлоридов в присутствии твердого восстановителя.

На поверхности твердого фосфата протекает процесс растворения его в расплаве:



На поверхности раздела газ | расплав происходит растворение хлора:



который далее сорбируется на поверхности угля:

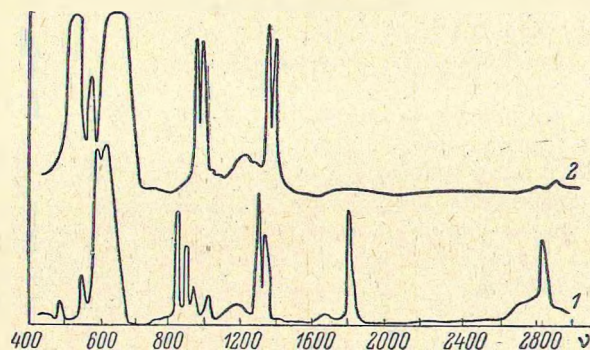
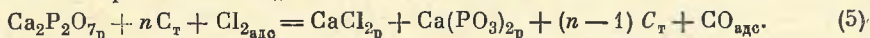
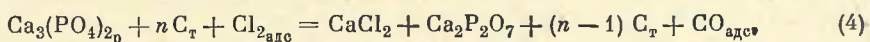


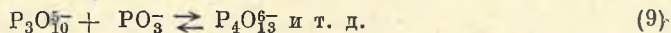
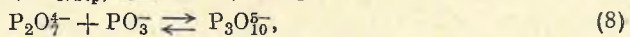
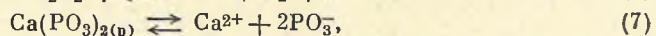
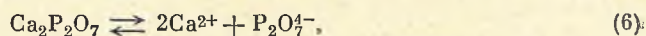
Рис. 4. Инфракрасные спектры газообразных продуктов хлорирования, растворенных в четыреххлористом углероде.

ν — волновое число (см⁻¹). Степень использования хлора: 1 — низкая, 2 — высокая.

Процесс хлорирования фосфатов протекает на поверхности твердого восстановителя, содержащего сорбированный хлор. На первой стадии этого процесса образуются пиро- и метафосфаты кальция:

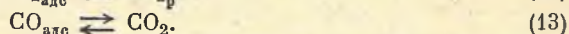
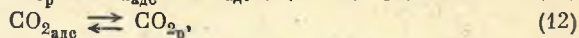
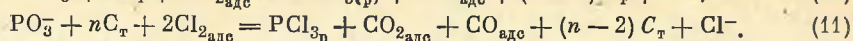
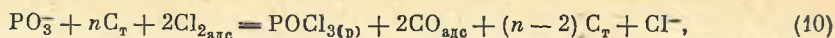


Наиболее вероятно, что часть фосфатов диссоциирует в расплаве на ионы и образование полифосфатов происходит в результате взаимодействия между ионами:

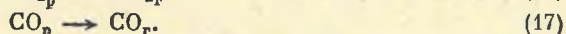
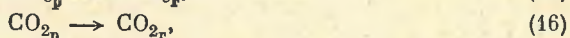
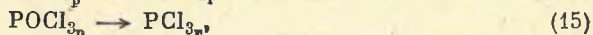


В результате этих процессов образуется хлористый кальций и увеличивается концентрация растворенных в расплаве фосфатов за счет образования пиро-, мета- и полифосфатов кальция. В этот период хлориды фосфора выделяются в газовую фазу в незначительных количествах.

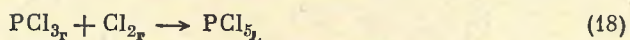
Вследствие значительного увеличения концентрации фосфатов в расплаве увеличивается скорость их дальнейшего хлорирования и начинается интенсивное образование хлоридов фосфора. Процесс идет на поверхности восстановителя:



На поверхности раздела газ | расплав происходит выделение растворенных газов:



При малом использовании хлора на выходе из хлоратора в области температур 200—400° происходит образование пятихлористого фосфора:



Существенным моментом предлагаемого химизма процесса хлорирования фосфатов является впервые убедительно доказанное образование пиро-, мета- и полифосфатов как промежуточных продуктов.

В соответствии с рассмотренным химизмом наиболее медленными стадиями, определяющими скорость процесса, в зависимости от условий хлорирования могут быть либо процесс абсорбции хлора расплавом, либо адсорбции хлора углем или взаимодействие сорбированного хлора с растворенным фосфатом. На скорость процесса влияют многие факторы: поверхность контакта фаз газ | расплав и восстановитель | расплав, концентрация фосфатов в расплаве и физические свойства расплава.

Полученные нами экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что наиболее медленными стадиями процесса являются процессы диффузии продуктов реакции и взаимодействия на поверхности восстановителя, так как скорость процесса пропорциональна поверхности угля и обратно пропорциональна вязкости расплава, но относительно мало зависит от скорости подачи хлора. Указанные зависимости хорошо соблюдаются при хлорировании апатитового концентрата в расплавах хлоридов калия или кальция.

В ы в о д ы

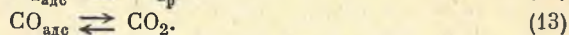
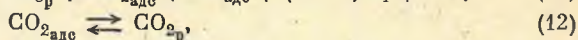
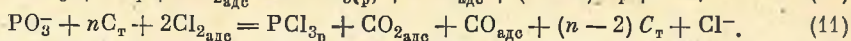
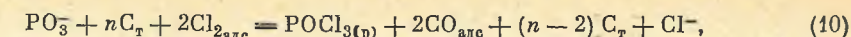
1. Исследован химизм процесса хлорирования фосфатов в расплаве хлоридов. Установлено, что в качестве промежуточных продуктов образуются пиро-, мета- и полифосфаты.

2. Состав образующихся хлоридов фосфора зависит от условий хлорирования: при значительном избытке восстановителя и хлора основными продуктами являются пятихлористый и треххлористый фосфор, при малом избытке хлора и угля образуются главным образом хлорокись и треххлористый фосфор.

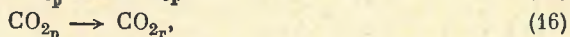
3. Скорость процесса определяется скоростью диффузии продуктов реакции в расплаве и скоростью взаимодействия реагентов на поверхности восстановителя.

Л И Т Е Р А Т У Р А

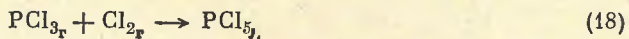
- [1] J. Liebig, G. Wekner, H. Krausenecker, K. Schwalb, Chem. Techn., 12, 5, 254 (1960). — [2] В. В. Печковский, А. Л. Софронов, Изв. вузов, Хим. и хим. технолог., 9, 2, 280 (1966). — [3] В. В. Печковский и А. Л. Софронов, ЖПХ, XXXIX, 6, 1225 (1966). — [4] Jamoto Ken-iti, Kato Akio, Seyma Tesuro, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. sec., 70, 7, 1092 (1967); РЖХим, 7Б27 (1968). — [5] А. И. Тотеревков, В. В. Печковский, Н. В. Борисова, Изв. АН БССР, Сер. хим., 3, 54 (1969). — [6] N. Grunze, E. Thilo. Die Papier-Chromatographie die kondensierten



На поверхности раздела газ | расплав происходит выделение растворенных газов:



При малом использовании хлора на выходе из хлоратора в области температур 200—400° происходит образование пятихлористого фосфора:



Существенным моментом предлагаемого химизма процесса хлорирования фосфатов является впервые убедительно доказанное образование пиро-, мета- и полифосфатов как промежуточных продуктов.

В соответствии с рассмотренным химизмом наиболее медленными стадиями, определяющими скорость процесса, в зависимости от условий хлорирования могут быть либо процесс абсорбции хлора расплавом, либо адсорбции хлора углем или взаимодействие сорбированного хлора с растворенным фосфатом. На скорость процесса влияют многие факторы: поверхность контакта фаз газ | расплав и восстановитель | расплав, концентрация фосфатов в расплаве и физические свойства расплава.

Полученные нами экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что наиболее медленными стадиями процесса являются процессы диффузии продуктов реакции и взаимодействия на поверхности восстановителя, так как скорость процесса пропорциональна поверхности угля и обратно пропорциональна вязкости расплава, но относительно мало зависит от скорости подачи хлора. Указанные зависимости хорошо соблюдаются при хлорировании апатитового концентрата в расплавах хлоридов калия или кальция.

В ы в о д ы

1. Исследован химизм процесса хлорирования фосфатов в расплаве хлоридов. Установлено, что в качестве промежуточных продуктов образуются пиро-, мета- и полифосфаты.

2. Состав образующихся хлоридов фосфора зависит от условий хлорирования: при значительном избытке восстановителя и хлора основными продуктами являются пятихлористый и треххлористый фосфор, при малом избытке хлора и угля образуются главным образом хлорокись и треххлористый фосфор.

3. Скорость процесса определяется скоростью диффузии продуктов реакции в расплаве и скоростью взаимодействия реагентов на поверхности восстановителя.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] J. Liebig, G. Wekner, H. Krausenock, K. Schwalm, Chem. Techn., 12, 5, 254 (1960). — [2] В. В. Печковский, А. Л. Софронов, Изв. вузов, Хим. и хим. технолог., 9, 2, 280 (1966). — [3] В. В. Печковский и А. Л. Софронов, ЖПХ, XXXI/X, 6, 1225 (1966). — [4] Jamoto Ken-iti, Kato Akio, Seyma Tesuro, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. sec., 70, 7, 1092 (1967); РЖХим, 7В27 (1968). — [5] А. И. Тотеревков, В. В. Печковский, Н. В. Борисова, Изв. АН БССР, Сер. хим., 3, 54 (1969). — [6] N. Grunze, E. Thilo. Die Papier-Chromatographie die kondensierten

Phosphate. Acad. Verlag., Berlin (1955). — [7] И. Б. Маркин, Н. К. Воскресенская, ЖНХ, 12, 3, 779 (1967). — [8] D. M. Wrench, D. Iuman, Electrochem. Acta, 12, 12, 1601 (1967). — [9] Lóránt Béla, Z. anal. Ch., 233, 6, 408 (1968). — [10] В. П. Кочергин, З. А. Шеврина, И. В. Мардиросова, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 4, 3, 436 (1968). — [11] Справочник химика. Госхимиздат, т. 1 (1962). — [12] Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Н. В. Борисова, ДАН БССР, Химия, 11, 9, 816 (1967). — [13] D. E. Corbridge, E. G. Lowe, J. Chem. Soc., 2, 493 (1954). — [14] E. Steger, B. Kässner, Z. anorg. allg. Ch., 355, 3—4, 131 (1967). — [15] Э. В. Полетаев, Ю. А. Кушников, А. Е. Шаламов, Тр. Инст. хим. наук АН КазССР, 16, 99 (1967). — [16] F. A. Miller, Pure Appl. Ch., 7, 1, 125 (1963); H. Gerding, I. C. Duinker, Rev. chim., miner., 3, 4, 815 (1966, 1967). — [17] К. С. Краснов, В. С. Тимошинин, Т. Г. Данилов, С. В. Хандожко. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Изд. «Химия», Л. (1968). — [18] J. Laulich, S. Pinchas, D. Sadan, D. Samuel, J. Chem. Phys., 41, 3, 789 (1964). — [19] G. M. Barrow a. Pabita, J. Phys. Ch., 72, 6, 2259 (1968).

Поступило в Редакцию
18 марта 1969 г.

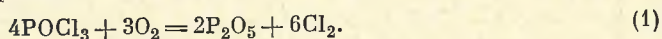
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРОКИСИ ФОСФОРА С КИСЛОРОДОМ В РАСПЛАВЕ ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ

Н. И. Воробьев, В. В. Печковский и Г. В. Пташкова

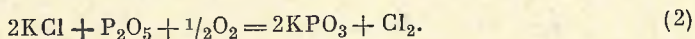
В настоящее время ведутся исследования по переработке природных фосфатов методом хлорирования с получением хлоридов и оксихлорида фосфора [1-3].

Развитие хлорного метода извлечения фосфора из природных фосфатов выдвигает задачу дальнейшей переработки получаемых при этом хлоридов фосфора в различные формы концентрированных удобрений. Одним из способов получения концентрированных удобрений из хлоридов фосфора может явиться окисление последних в расплаве хлористого калия.

Исследования [4] по окислению оксихлорида фосфора в газовой фазе показали, что при температурах порядка 950—1000° POCl_3 практически нацело превращается в фосфорный ангидрид по реакции

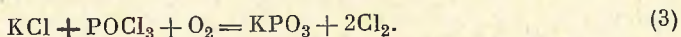


Образующаяся в этих условиях пятиокись фосфора в присутствии кислорода может взаимодействовать с хлористым калием с образованием метафосфата калия по реакции [5]:



Поэтому следует ожидать, что при окислении POCl_3 в расплаве хлористого калия можно получить метафосфат калия и хлор.

Процесс окисления POCl_3 в расплаве хлористого калия можно представить следующим суммарным уравнением:



Хлор, выделяющийся по реакции (3), может быть использован для повторного хлорирования природных фосфатов. Это позволит осуществить замкнутую технологическую схему переработки природных фосфатов и значительно снизить расход хлора.

Возможность получения метафосфата калия при окислении POCl_3 в расплаве хлористого калия подтверждается результатами термодинамических расчетов, выполненных с использованием литературных данных [6, 7]. Величина изобарно-изотермического потенциала реакции (3) в области температур 800—1200° К составляет —25, —30 ккал./моль, и, следовательно, равновесие этой реакции значительно сдвинуто в сторону образования метафосфата калия. Сведений о взаимодействии POCl_3 с кислородом в расплаве хлористого калия в литературе не обнаружено.

Целью настоящей работы является исследование возможности получения метафосфата калия путем окисления оксихлорида фосфора в расплаве хлористого калия.