

Phosphate. Acad. Verlag., Berlin (1955). — [7] И. Б. Маркин, Н. К. Воскресенская, ЖНХ, 12, 3, 779 (1967). — [8] D. M. Wrensch, D. Iuman, Electrochem. Acta, 12, 12, 1604 (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. Corbrigg, E. G. Lowe, J. Chem. Soc., 2, 493 (1954). — [14] E. Steger, V. Kässner, Z. anorg. allg. Ch., 355, 3—4, 131 (1967). — [15] Э. В. Поletaев, Ю. А. Кушников, А. Е. Шаламов, Тр. Инст. хим. наук АН КазССР, 16, 99 (1967). — [16] F. A. Miller, Pure a. Appl. Ch., 7, 1, 125 (1963); H. Gerding, I. C. Duinker, Rev. chim., miner., 3, 4, 845 (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.

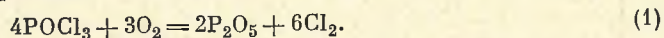
## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРОКИСИ ФОСФОРА С КИСЛОРОДОМ В РАСПЛАВЕ ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ

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

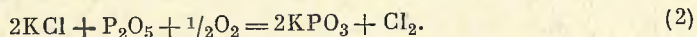
В настоящее время ведутся исследования по переработке природных фосфатов методом хлорирования с получением хлоридов и оксихлорида фосфора [1-3].

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°  $\text{POCl}_3$  практически нацело превращается в фосфорный ангидрид по реакции

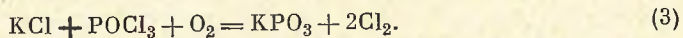


Образующаяся в этих условиях пятиокись фосфора в присутствии кислорода может взаимодействовать с хлористым калием с образованием метафосфата калия по реакции [5]:



Поэтому следует ожидать, что при окислении  $\text{POCl}_3$  в расплаве хлористого калия можно получить метафосфат калия и хлор.

Процесс окисления  $\text{POCl}_3$  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  $\text{POCl}_3$  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  $\text{POCl}_3$  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.



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование взаимодействия  $\text{POCl}_3$  с кислородом в расплаве хлористого калия выполнено на лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 1.

Метод эксперимента сводился к следующему. В реакционный сосуд 1, представляющий собой кварцевую пробирку диаметром 18—20 мм и высотой 300—350 мм, загружали 20 г хлористого калия и помещали его в трубчатую электропечь 2.

В испаритель 3 заливали определенное количество  $\text{POCl}_3$ , помещали его в термостат 4 и по достижении заданной температуры в термостате

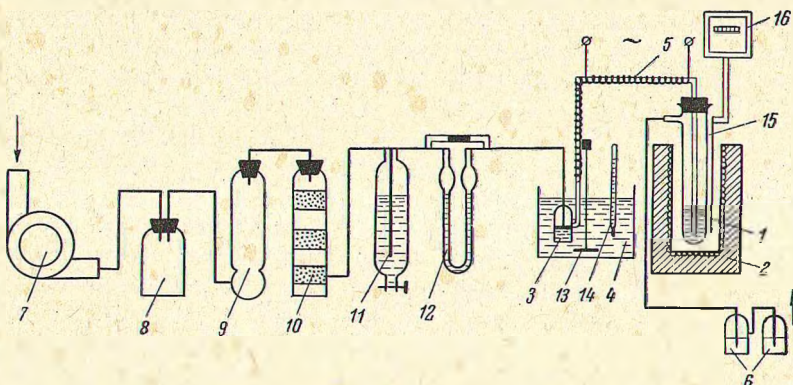


Рис. 1. Схема лабораторной установки для исследования окисления  $\text{POCl}_3$  в расплаве хлористого калия.

1 — реактор, 2 — электропечь, 3 — испаритель, 4 — термостат, 5 — обогреваемая трубка; 6 — дроссель для улавливания хлора, 7 — компрессор, 8 — буферная емкость, 9, 10 — осушительные склянки, 11 — маностат, 12 — реометр, 13 — мешалка, 14 — термометр, 15 — термопара, 16 — потенциометр ЭПП-09.

в реактор начинали равномерно подавать через испаритель осушенный воздух. Воздух, насыщаясь парами  $\text{POCl}_3$ , транспортировал их по обогреваемой трубке 5 в расплав хлористого калия, где происходило окисление  $\text{POCl}_3$ . Отходящие газы из реактора пропускали через поглотительные склянки 6 с раствором иодистого калия для улавливания выделяющегося хлора [8]. Продолжительность пропускания в расплав смеси воздуха и  $\text{POCl}_3$  составляла 60 минут, а затем в течение 60 минут продолжалась продувка расплава только воздухом.

Количество испарившегося  $\text{POCl}_3$  определяли по убыли веса испарителя. По количеству выделившегося хлора и испарившегося  $\text{POCl}_3$  рассчитывали степень окисления  $\text{POCl}_3$  в расплаве хлористого калия.

### Результаты опытов и их обсуждение

Предварительные исследования по окислению  $\text{POCl}_3$  в расплаве хлористого калия, проведенные при температурах 970—1000°, показали, что количество хлора, выделяющегося в газовую фазу, превышает теоретически рассчитанное исходя из условий полного окисления  $\text{POCl}_3$  до  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Это означает, что в данных условиях хлор выделялся не только за счет окисления  $\text{POCl}_3$ , но и за счет протекания вторичного процесса — взаимодействия образовавшегося фосфорного ангидрида с хлористым калием по реакции (2), в результате которой образуется метафосфат калия.

Для подтверждения сказанного был использован метод инфракрасной спектроскопии. Инфракрасные спектры полученных образцов, приготовленных в виде таблеток с  $\text{KCl}$ , снимали на спектрометре ИКС-14а. Спектры исследуемых образцов имели в области валентных колебаний от 670



до  $1300 \text{ см}^{-1}$  восемь характеристических полос поглощения, полностью совпадающих со спектром калиевой соли Курроля [9]. Таким образом, продуктом окисления  $\text{POCl}_3$  в расплаве хлористого калия является метафосфат калия. Химизм окисления  $\text{POCl}_3$  в расплаве хлористого калия может быть описан реакциями (1)–(3).

Для количественной оценки данного процесса было изучено влияние некоторых технологических параметров на скорость и степень превращения  $\text{POCl}_3$  в метафосфат.

Скорость суммарного процесса, описываемого реакцией (3), может быть рассчитана по количеству хлора, выделяющегося в единицу времени.

Зависимость скорости выделения хлора от продолжительности опыта представлена на кривой  $ABCDE$ , имеющей несколько характерных участков (рис. 2). С увеличением времени скорость выделения хлора вначале возрастает, достигает максимума, после чего остается практически постоянной вплоть до прекращения подачи в расплав паров  $\text{POCl}_3$  (уча-

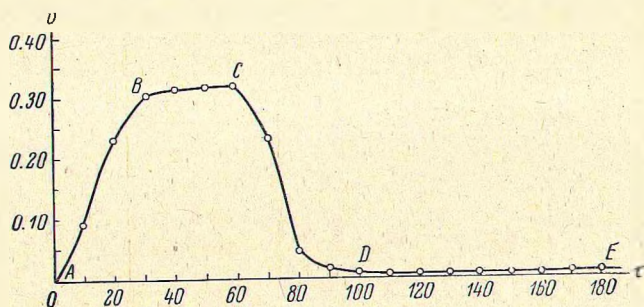


Рис. 2. Зависимость скорости выделения хлора от продолжительности опыта в процессе окисления  $\text{POCl}_3$  при температуре  $1000^\circ$  и молярном соотношении  $\text{POCl}_3 : \text{O}_2 = 1 : 1.2$ .

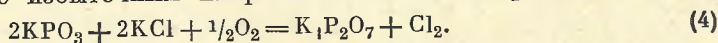
$v$  — скорость выделения хлора (г/мин.),  $\tau$  — продолжительность опыта (мин.).

сток  $ABC$ ). При дальнейшем пропускании через расплав только воздуха скорость выделения хлора снижается (участок  $CD$ ), после чего остается практически постоянной в течение длительного времени (участок  $DE$ ).

Сложный характер взаимодействий, протекающих при окислении  $\text{POCl}_3$  в расплаве хлористого калия, отражаемый видом кривой  $ABCDE$ , можно объяснить следующим образом.

В начальный период времени наряду с окислением  $\text{POCl}_3$  происходит его растворение в расплаве. Концентрация  $\text{POCl}_3$  в расплаве растет, что и приводит к увеличению скорости реакции (участок  $AB$ ). В точке  $B$  устанавливается состояние, близкое к насыщению расплава, после чего концентрация  $\text{POCl}_3$  в расплаве изменяется незначительно и скорость окисления остается практически постоянной (участок  $BC$ ). После прекращения подачи  $\text{POCl}_3$  продолжается окисление  $\text{POCl}_3$ , растворенного в расплаве. При этом концентрация его непрерывно снижается, что и приводит к уменьшению скорости выделения хлора (участок  $CD$ ).

Дальнейшее выделение хлора на участке  $DE$  следует отнести за счет вторичного процесса — взаимодействия образовавшегося в расплаве метафосфата калия с избыточным хлористым калием по реакции [10, 11]



Для подтверждения высказанных предположений были проведены необходимые анализы с применением метода бумажной хроматографии [12]. На рис. 3 представлены хроматограммы расплавов, полученных при окислении  $\text{POCl}_3$  без продувки расплава воздухом ( $a$ ), а также с последующей продувкой ( $b$ ).

В первом случае наряду с высокомолекулярным метафосфатом калия, который практически не поднимается со старта, в анализируемом образце присутствует ортофосфат, образующийся при гидролизе  $\text{POCl}_3$ , растворенного в расплаве, и незначительное количество пирофосфага. Во втором случае преобладающей формой является также метафосфат калия, а в качестве примеси присутствует пирофосфат, причем содержание его значительно больше, чем на хроматограмме (а). Это объясняется тем, что при продувке расплава воздухом в значительной степени протекает реакция (4). Содержание ортофосфата резко уменьшается, что обусловлено окислением растворенного  $\text{POCl}_3$  при последующей продувке расплава воздухом.

На рис. 4 представлена зависимость степени окисления  $\text{POCl}_3$  от температуры, рассчитанная по реакции (3). Степень окисления  $\text{POCl}_3$  с увеличением температуры от 800 до 1000° возрастает и при температуре около 1000° приближается к 100%. Дальнейшее увеличение температуры нецелесообразно, так как приводит к увеличению скорости испарения хлористого калия.

Для установления влияния избытка кислорода на процесс окисления  $\text{POCl}_3$  в расплаве хлористого калия была изучена зависимость степени окисления  $\text{POCl}_3$  от молярного соотношения  $\text{POCl}_3 : \text{O}_2$ . Полученные данные (рис. 5) показывают, что степень окисления  $\text{POCl}_3$  линейно возрастает с увеличением молярного соотношения  $\text{POCl}_3 : \text{O}_2$ . Например, при молярном соотношении  $\text{POCl}_3 : \text{O}_2$ , равном 1 : 1, степень окисления  $\text{POCl}_3$  при 900° (кривая 2) составляет 78%, а при молярном соотношении  $\text{POCl}_3 : \text{O}_2$ , равном 1 : 1.47, она достигает 100% при той же температуре.

Увеличивая избыток кислорода в смеси, можно значительно снизить температуру процесса. Однако при этом снижается концентрация хлора в отходящем газе. Так, при окислении  $\text{POCl}_3$  кислородом и 20%-м избытке кислорода концентрация хлора в отходящем газе составляет 90%. При увеличении избытка кислорода до 50% концентрация хлора в отходящем газе снижается до 80%. Так как использование низкоконцентрированного хлора для хлорирования природных фосфатов затруднительно в практических условиях молярное соотношение  $\text{POCl}_3 : \text{O}_2$  необходимо поддерживать близким к стехиометрическому или давать небольшой избыток кислорода.

Все описанные выше исследования были проведены при постоянной высоте слоя расплава, равной 6 см. Увеличение высоты слоя расплава с 6 до 24 см не оказывает существенного влияния на процесс окисления. Степень окисления  $\text{POCl}_3$  при температуре 900° и молярном соотношении  $\text{POCl}_3 : \text{O}_2$ , равном 1 : 1, с увеличением высоты слоя расплава в указанных пределах изменялась на 2—3%.

Проведенные исследования показали, что при температурах 950—1000° и молярном соотношении  $\text{POCl}_3 : \text{O}_2 = 1 : 1.2$  оксихлорид, окисляясь в расплаве хлористого калия, практически полностью превращается в метафосфат.

С целью выяснения полноты превращения хлористого калия в метафосфат калия были поставлены специальные опыты, в которых количество

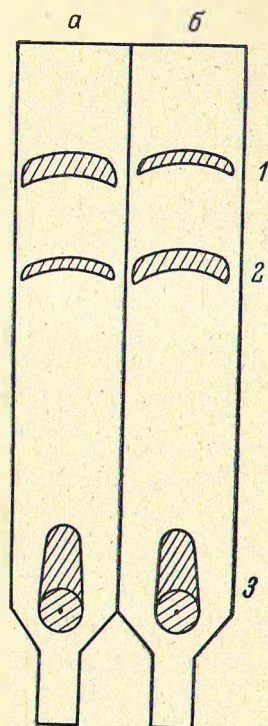


Рис. 3. Хроматограммы расплавов, полученных при окислении  $\text{POCl}_3$  без продувки (а) и с продувкой воздухом (б).  
1 — орто-, 2 — пиро-, 3 — старт.



$\text{POCl}_3$  было равно или превышало стехиометрическое количество по реакции (3).

В результате этих опытов были получены расплавы следующего состава (%):  $\text{P}_2\text{O}_5$  —  $58.8 \div 59.0$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  —  $38.0 \div 39.0$ , хлора —  $1.5 \div 2.0$ %. Эти данные показывают, что хлористый калий практически полностью превращается в метафосфат.

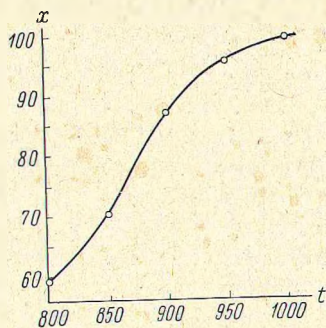


Рис. 4. Зависимость степени окисления  $\text{POCl}_3$  от температуры при молярном соотношении  $\text{POCl}_3 : \text{O}_2 = 1 : 1.2$ .

$x$  — степень окисления  $\text{POCl}_3$  (%),  $t$  — температура ( $^{\circ}\text{C}$ ).

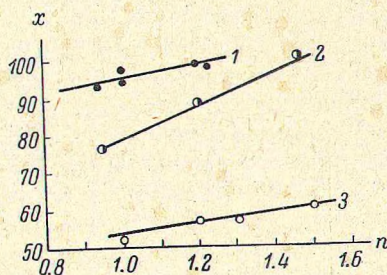


Рис. 5. Зависимость степени окисления  $\text{POCl}_3$  от молярного соотношения  $\text{POCl}_3 : \text{O}_2$ .

$x$  — степень окисления  $\text{POCl}_3$  (%),  $n$  — молярное соотношение  $\text{O}_2 : \text{POCl}_3$  (полю единицы). Температура ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1 — 1000, 2 — 900, 3 — 800.

При окислении  $\text{POCl}_3$  в расплаве хлористого калия наблюдалось его испарение. Количество возгона с ростом температуры от 800 до  $1000^{\circ}$  возрастало. В составе возгона наряду с хлористым калием был обнаружен метафосфат.

Чтобы оценить степень использования  $\text{POCl}_3$  в процессе получения метафосфата калия были проведены балансовые опыты, результаты которых приведены в таблице.

Балансовые опыты по окислению  $\text{POCl}_3$  в расплаве хлористого калия  
Температура  $1000^{\circ}$ ,  $\text{POCl}_3 : \text{O}_2 = 1 : 1$ , 20 г  $\text{KCl}$

Пропущено $\text{POCl}_3$ в расплаве, в пересчете на $\text{P}_2\text{O}_5$		Найдено $\text{P}_2\text{O}_5$						Невязка баланса (%)
г	%	в расплаве		в возгоне		в поглотителях		
		г	%	г	%	г	%	
1.227	100.0	1.05	85.60	0.144	11.7	0.05	0.4	2.1
1.176	100.0	1.03	87.60	0.080	6.8	} Следы	} Следы	} 5.6
1.123	100.0	0.98	87.30	0.094	8.5			

Полученные данные показывают, что степень использования  $\text{POCl}_3$  при окислении его в расплаве хлористого калия достаточно высокая и составляет 94—98%; при этом 86—88%  $\text{POCl}_3$  окисляется в расплаве, а 6—12% — в газовой фазе. Возгон, образующийся при окислении, следует возвращать вновь в реактор или использовать в качестве удобрения.

### Выводы

1. Изучено взаимодействие хлорокиси фосфора с кислородом в расплаве хлористого калия в интервале температур  $800$ — $1000^{\circ}$  при молярном соотношении  $\text{POCl}_3 : \text{O}_2$ , равном 0.9—1.5, и высоте слоя расплава 6—24 см.



$\text{POCl}_3$  было равно или превышало стехиометрическое количество по реакции (3).

В результате этих опытов были получены расплавы следующего состава (%):  $\text{P}_2\text{O}_5$  —  $58.8 \div 59.0$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  —  $38.0 \div 39.0$ , хлора —  $1.5 \div 2.0\%$ . Эти данные показывают, что хлористый калий практически полностью превращается в метафосфат.

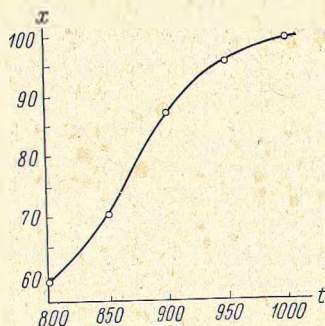


Рис. 4. Зависимость степени окисления  $\text{POCl}_3$  от температуры при молярном соотношении  $\text{POCl}_3 : \text{O}_2 = 1 : 1.2$ .

$x$  — степень окисления  $\text{POCl}_3$  (%),  $t$  — температура ( $^{\circ}\text{C}$ ).

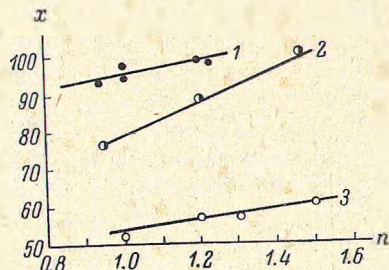


Рис. 5. Зависимость степени окисления  $\text{POCl}_3$  от молярного соотношения  $\text{POCl}_3 : \text{O}_2$ .

$x$  — степень окисления  $\text{POCl}_3$  (%),  $n$  — молярное соотношение  $\text{O}_2 : \text{POCl}_3$  (доли единицы). Температура ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1 — 1000, 2 — 900, 3 — 800.

При окислении  $\text{POCl}_3$  в расплаве хлористого калия наблюдалось его испарение. Количество возгона с ростом температуры от 800 до  $1000^{\circ}$  возрастало. В составе возгона наряду с хлористым калием был обнаружен метафосфат.

Чтобы оценить степень использования  $\text{POCl}_3$  в процессе получения метафосфата калия были проведены балансовые опыты, результаты которых приведены в таблице.

Балансовые опыты по окислению  $\text{POCl}_3$  в расплаве хлористого калия  
Температура  $1000^{\circ}$ ,  $\text{POCl}_3 : \text{O}_2 = 1 : 1$ , 20 г КСl

Пропущено $\text{POCl}_3$ в расплаве, в пересчете на $\text{P}_2\text{O}_5$		Найдено $\text{P}_2\text{O}_5$						Невязка баланса (%)
г	%	в расплаве		в возгоне		в поглотителях		
		г	%	г	%	г	%	
1.227	100.0	1.05	85.60	0.144	11.7	0.05	0.4	2.1
1.176	100.0	1.03	87.60	0.080	6.8	} Следы	} Следы	{ 5.6
1.123	100.0	0.98	87.30	0.094	8.5			

Полученные данные показывают, что степень использования  $\text{POCl}_3$  при окислении его в расплаве хлористого калия достаточно высокая и составляет 94—98%; при этом 86—88%  $\text{POCl}_3$  окисляется в расплаве, а 6—12% — в газовой фазе. Возгон, образующийся при окислении, следует возвращать вновь в реактор или использовать в качестве удобрения.

### Выводы

1. Изучено взаимодействие хлорокиси фосфора с кислородом в расплаве хлористого калия в интервале температур  $800$ — $1000^{\circ}$  при молярном соотношении  $\text{POCl}_3 : \text{O}_2$ , равном  $0.9$ — $1.5$ , и высоте слоя расплава  $6$ — $24$  см.

2. Установлена принципиальная возможность получения метафосфата калия путем окисления  $\text{POCl}_3$  в расплаве хлористого калия.

3. Оптимальными условиями окисления  $\text{POCl}_3$  в расплаве хлористого калия являются температура  $950-1000^\circ$ , молярное соотношение  $\text{POCl}_3 : \text{O}_2 = 1 : 1.2$ . При этих условиях степень использования  $\text{POCl}_3$  составляет  $95-98\%$ .

4. При окислении  $\text{POCl}_3$  в расплаве хлористого калия может быть получен метафосфат калия следующего состава (%):  $\text{P}_2\text{O}_5 - 58.8-59.0$ ,  $\text{K}_2\text{O} - 38.0-39.0$ ,  $\text{Cl} - 1.5-2.0$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] F. Hartley, J. Appl. Ch., 2, 24, 1955 (1952). — [2] В. В. Печковский и А. Л. Софронов, ЖПХ, XXXIX, 6, 1225 (1966). — [3] В. В. Печковский и А. Л. Софронов, ЖПХ, XLI, 1, 8 (1968). — [4] Н. И. Воробьев, В. В. Печковский и Г. В. Пташкова, ЖПХ, XLIV, 7, 1445 (1971). — [5] R. L. Corson, J. R. Role, W. H. Baskerville, Ind. Eng. Ch., 126 (1942). — [6] А. Н. Крестовников, Л. П. Владимиров, Б. С. Гуляницкий, А. Я. Фишер. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. Металлургиздат, М. (1963). — [7] E. P. Egan, L. T. Wakefield, J. Phys. Ch., 64, 1955. (1960). — [8] В. Ф. Гиллебрандт, Г. Э. Лендель, Т. А. Брайт, Д. И. Гофман. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, М.—Л. (1960). — [9] J. Bues, H. Gehrke, Z. anorg. allg. Ch., 288, 29 (1956). — [10] S. H. Remziye, Bl. Soc. chim. France, 308, 398 (1952). — [11] И. Б. Маркина, Н. К. Воскресенская, ЖНХ, 12, 779 (1967). — [12] E. Karl Kroppa, Anal. ch., 7, 1091 (1956).

Поступило в Редакцию  
3 апреля 1969 г.

## ИССЛЕДОВАНИЕ АБСОРБЦИИ ХЛОРА РАСПЛАВЛЕННЫМИ ХЛОРИДАМИ

*А. Б. Безукладников, Д. П. Байбаков и Э. Я. Тарат*

Березниковский филиал ВАМИ и Ленинградский технологический институт

Хлорирование окислов в расплавах хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов в последние годы становится одним из основных способов получения хлорных соединений титана, магния, тантала, ниобия, хрома и др. [1-3]. Хлорирование в расплаве является сложным гетерогенным процессом, в котором участвуют три фазы: жидкая, газообразная и твердая. Этот сложный процесс условно можно разделить на три стадии: 1) абсорбция хлора расплавом и десорбция продуктов реакции; 2) транспорт хлора и вторичных продуктов реакции в объеме расплава к поверхности труднорастворимой твердой фазы и транспорт продуктов реакции из объема расплава к поверхности газ—расплав, здесь также протекают вторичные реакции; 3) взаимодействие хлора, вторичных продуктов реакции с окислом и восстановителем.

Данная работа посвящена изучению первой стадии процесса хлорирования — абсорбции хлора расплавами хлоридов.

Исследования проводились в кварцевой ячейке (рис. 1), состоящей из сообщающихся по жидкой фазе абсорбционного и десорбционного сосудов. Ячейка помещалась в печь и нагревалась до необходимой температуры. В абсорбционный сосуд подавали газ с известной концентрацией хлора, а через десорбционный сосуд с постоянной скоростью барботировали чистый сухой аргон. Когда ячейка заполнена расплавом до нормального уровня, газовые фазы сосудов разобщены, но имеется возможность циркуляции расплава из одного сосуда в другой. В результате того что газ в абсорбционном сосуде подается на поверхность расплава, а в десорбционном — барботирует через расплав, создается постоянная циркуляция расплава из одного сосуда в другой.