

(при низких температурах) и восстановления $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Ca}_3(\text{PO}_3)_2$ фосфидом кальция (при высоких температурах).

Полученные результаты исследований доказывают существование трехзамещенного фосфита кальция. Проведенные нами исследования теоретическим и экспериментальным путем подтверждают выдвинутую в работе [2] гипотезу второй стадии восстановления трикальцийфосфата, предусматривающую диспропорционирование трикальцийфосфита.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Н. Н. Постников. Сб. «Исследования по прикладной химии». Изд. АН СССР, М.—Л., 67 (1955). — [2] А. И. Климович. Канд. дисс. Львов (1959). — [3] В.-Дж. Везер. Фосфор и его соединения. М., т. I (1962). — [4] Б. В. Некрасов. Основы общей химии. М., т. I (1969). — [5] А. Е. Арбузов, А. И. Разумов, ЖОХ, 4, 834 (1934). — [6] А. Е. Арбузов, Н. И. Никоноров, ЖОХ, 18, 2008 (1948). — [7] В. А. Киреев. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. Изд. «Химия», М. (1970). — [8] З. П. Весоловский, Д. И. Крикливый, А. И. Климович. В сб. «Доклады и научные сообщения». Изд. «Вища школа», Львов, 127 (1975). — [9] Н. Н. Франск, Н. F ü l d n e r, Z. anorg. allgem. Ch., 204, 97 (1932).

Поступило в Редакцию
11 июня 1976 г.

№ 5, 1977 г.

УДК 546.41'185

ОБРАЗОВАНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ $\text{CaO}_{(т)}$ И $\text{P}_4\text{O}_{10(г)}$

Е. Д. Дзюба, В. В. Печковский, М. Т. Соколов, Л. П. Валюкевич

Белорусский технологический институт имени С. М. Кирова

В процессе плазмохимической переработки природных фосфатов, когда осуществляют закалку и температура реакционного потока становится ниже 2000°K , создаются условия для протекания реакций обратного взаимодействия между образующимися продуктами термического разложения фосфатов (CaO , MgO , SiO_2 , P_4O_{10}) [1, 2].

Ранее [3] проведена термодинамическая оценка возможности взаимодействия окиси кальция, пятиоксида фосфора и других компонентов в интервале температур 1000 — 5000°K . Этими расчетами установлена большая вероятность образования фосфатов кальция. Однако экспериментальное исследование взаимодействия окиси кальция и фосфорного ангидрида, проведенное Ивановым с сотрудниками [3] при температурах 1000 — 1300°K в условиях «кипящего слоя», не выявило образования заметных количеств фосфатов кальция.

Целью данной работы явилось изучение взаимодействия между $\text{CaO}_{(т)}$ и $\text{P}_4\text{O}_{10(г)}$ для определения температурной области, в которой возможно протекание обратных реакций в процессе плазмохимической переработки фосфатов, а также выяснения химизма вышеуказанного взаимодействия.

Исследование проводили на установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 1.

Навеску окиси кальция, в виде порошка или таблеток помещали на платиновую сетку 1 в кварцевую трубку 2, которую опускали в предварительно нагретую до заданной температуры печь 3. По достижении образцом заданной температуры в систему начинали подавать газообразную P_4O_{10} , которую получали путем возгонки фосфорного ангидрида 4 при температуре 550°C . Скорость испарения P_4O_{10} составляла около 0.5 г/мин. Исследования проводили в интервале температур 500 — 1100°C при различной продолжительности взаимодействия компонентов.

Высокотемпературные продукты взаимодействия CaO и P_4O_{10} трудно-растворимы. Полный перевод их в раствор осуществляли путем кипяче-

ния навески образца (0.1 г) с 30 мл 10%-го раствора КОН в течение 2 час. Полученный раствор нейтрализовали соляной кислотой и объем его дово-

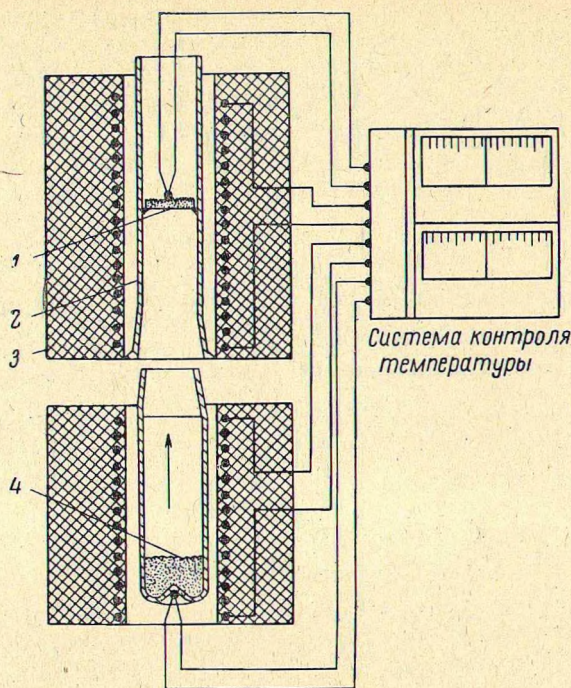


Рис. 1. Схема установки для изучения взаимодействия $\text{CaO}_{(т)}$ с $\text{P}_4\text{O}_{10(г)}$.

1 — платиновая сетка, 2 — кварцевая трубка, 3 — печь, 4 — фосфорный ангидрид.

дили до 250 мл. Определение CaO в растворе в присутствии фосфат-ионов проводили комплексонометрическим методом с использованием комплексо-

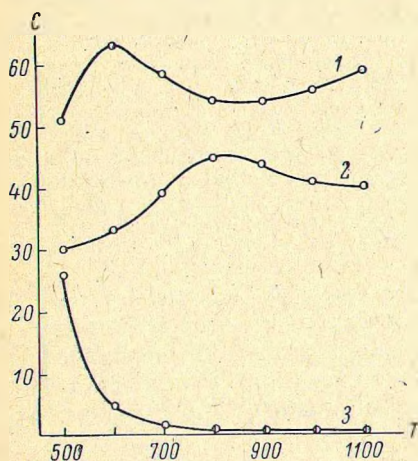


Рис. 2. Изменение содержания C (%) P_2O_5 , CaO и $\text{CaO}_{\text{своб}}$ от температуры взаимодействия $\text{CaO}_{(т)}$ с $\text{P}_4\text{O}_{10(г)}$.

1 — P_2O_5 , 2 — $\text{CaO}_{\text{своб}}$, 3 — $\text{CaO}_{\text{своб}}$. Продолжительность взаимодействия 35 мин.

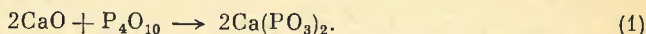
натата цинка [4]. Содержание P_2O_5 находили после дополнительного кипячения раствора с соляной кислотой (гидролиза) дифференциальным фотоколориметрическим [методом [5]. Свободную CaO определяли по известной методике [6]. Кроме химического анализа продукты взаимодействия CaO и P_4O_{10} были исследованы методами ИК-спектроскопии, бумажной хроматографии и рентгенофазового анализа.

Взаимодействие $\text{CaO}_{(т)}$ с $\text{P}_4\text{O}_{10(г)}$ — сложный гетерогенный процесс, где большую роль играет поверхность контакта фаз. Частично влияние величины поверхности контакта фаз было исследовано при использовании в одной серии опытов порошкообразной, а в другой — таблетированной окиси кальция. Количество CaO в обоих случаях было приблизительно одинаковым (~1.5 г).

Полученные результаты, представленные на рис. 2, показывают, что

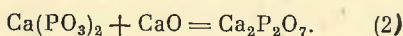
при 500°C и продолжительности пропускания паров P_4O_{10} через слой окиси кальция 35 мин. взаимодействие идет в незначительной мере. Повышению температуры в зоне реакции способствует увеличению скорости

указанного взаимодействия. По данным рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и бумажной хроматографии, пятиокись фосфора с CaO в интервале температур 500—700° С взаимодействует с образованием в основном метафосфата кальция:

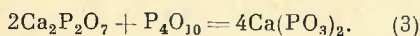


Наряду с метафосфатом кальция в продуктах реакции присутствуют в незначительных количествах другие конденсированные формы фосфатов кальция с различной степенью полимеризации фосфатного аниона (пиро-, триполи-).

С повышением температуры до 800° С содержание метафосфата кальция уменьшается. Анализ анионного состава образцов, полученных при температуре 800° С и исследованных затем методом бумажной хроматографии, показал, что основным продуктом реакции является пирофосфат кальция. Его образование, очевидно, происходит в результате взаимодействия



При температуре 900—1100° С пирофосфат кальция в атмосфере, насыщенной P_4O_{10} , взаимодействует с пятиокисью фосфора, в результате чего образуется метафосфат кальция:



Соотношение CaO : P_2O_5 в образцах, полученных при 1000 и 1100° С, составляет 1 : 1,6, т. е. образцы представляют собой смесь мета- и пирофосфата кальция, что подтверждается также данными хроматографического анализа.

Влияние температуры на степень фосфатирования таблетированной окиси кальция было изучено при продолжительности опыта от 3 до 25 мин. (рис. 3). При нагревании таблетированной окиси кальция до 600—750° С в атмосфере газообразной P_4O_{10} в течение 3 мин. степень фосфатирования возрастает незначительно (кривая 1, рис. 3). С увеличением температуры до 800° С наблюдается резкое повышение содержания P_2O_5 в продуктах взаимодействия и уменьшение содержания свободной CaO (кривая 4, рис. 3). Это объясняется тем, что до температуры 750° С взаимодействие происходит на поверхности таблетки CaO и лимитируется скоростью диффузии паров P_4O_{10} через слой образовавшегося фосфата кальция. При температуре 800° С происходит оплавливание и удаление фосфата (по-видимому, ультрафосфата) с поверхности таблетки, что облегчает проникновение P_4O_{10} в глубь ее. Увеличение продолжительности взаимодействия способствует повышению степени фосфатирования (кривые 2 и 3, рис. 3).

Для выяснения химизма взаимодействия $\text{CaO}_{(т)}$ с $\text{P}_4\text{O}_{10(г)}$ были исследованы реакции между CaO и $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, а также CaO и $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в интервале температур 600—1000° С.

Эквимольные количества CaO и $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ или $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [из расчета на $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ или $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] тщательно смешивали и нагревали при заданной температуре в течение 1 часа. Данные химического анализа показали, что

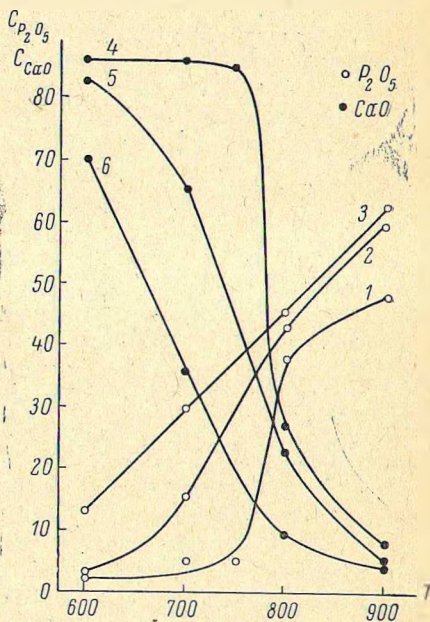


Рис. 3. Влияние температуры и продолжительности нагрева при взаимодействии $\text{CaO}_{(т)}$ с $\text{P}_4\text{O}_{10(г)}$.

$C_{\text{P}_2\text{O}_5}$ — содержание P_2O_5 (%); C_{CaO} — содержание свободной CaO (%), T — температура (°C).

Продолжительность нагрева (мин.): 1, 4 — 3; 2, 5 — 10; 3, 6 — 25.

степень взаимодействия между указанными компонентами с ростом температуры увеличивается (кривые 3 и 4, рис. 4). Об этом свидетельствует уменьшение содержания свободной CaO

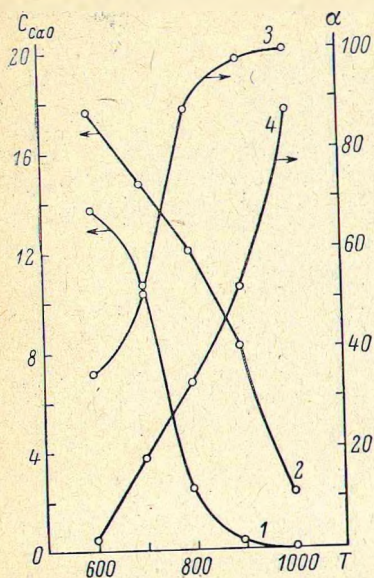


Рис. 4. Взаимодействие CaO с $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ (1 и 3) и $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (2 и 4). α — степень взаимодействия (%), C_{CaO} — содержание свободной CaO (%), T — температура (°C).

в продуктах реакции (кривые 1 и 2, рис. 4). При температуре 600°C степень взаимодействия (α) CaO с $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ составляет 37,5%, а при повышении температуры до 900°C она достигает 99,4%. Резкое уменьшение свободной CaO в интервале температуры $700\text{--}800^\circ\text{C}$ показывает, что реакция между CaO и $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ с большой скоростью начинает протекать при температуре выше 700°C . Данными ИК-спектроскопического и хроматографического анализов установлено, что продуктом взаимодействия CaO с $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ является пирофосфат кальция.

Значительно медленнее протекает взаимодействие CaO с $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Так, степень взаимодействия между компонентами, нагретыми при 600°C в течение 1 часа, составляет 1,2%. С повышением температуры до 800°C она возрастает до 32%, а при 1000°C составляет примерно 87%. Продуктом взаимодействия CaO с $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ является трикальцийфосфат.

В ы в о д ы

Экспериментально установлено, что взаимодействие $\text{CaO}_{(т)}$ и $\text{P}_4\text{O}_{10(г)}$ в интервале температур $500\text{--}1100^\circ\text{C}$ протекает с образованием конденсированных фосфатов кальция различной степени полимеризации фосфатного аниона. Состав продуктов зависит от температуры и продолжительности взаимодействия компонентов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] В. В. Бысюк, И. А. Двиденко, Е. Д. Дзюба, А. Л. Мосез, В. В. Печковский, М. Т. Соколов. Тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума по плазмохимии. Изд. «Зинатне», Рига, 1, 144 (1975). — [2] Г. А. Дудкина, Р. Г. Азиев, С. И. Вольфович, Вестн. МГУ, Сер. хим., 16, 5, 616 (1975). — [3] О. Р. Иванов, А. П. Матыцин, Д. Н. Социн, А. С. Сурис. Тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума по плазмохимии. Изд. «Зинатне», Рига, 1, 181 (1975). — [4] Г. Шарло. Методы аналитической химии. Изд. «Химия», М., 656 (1966). — [5] Методы анализа при контроле производства фосфора и фосфорной кислоты. Изд. ЛенНИИгипрохим, Л., 12 (1968). — [6] Х. Я. Рейспере, Тр. Таллинск. политехн. инст., Сер. А, 245, 73 (1966).

Поступило в Редакцию
6 октября 1976 г.