

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  $\text{POF}_3$   
С ОКСИДОМ И ФОСФАТАМИ КАЛЬЦИЯ

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

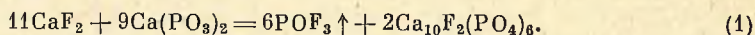
При высокотемпературной обработке природных фосфатов в струе низкотемпературной плазмы происходит диссоциативное разложение фосфатного сырья [1]. Образующаяся при этом газовая фаза представляет собой сложную многокомпонентную смесь, в которой, согласно данным масс-спектрометрии, присутствуют оксиды фосфора, кальция, кремния, соединения фтора, в том числе  $\text{POF}_3$  и др. При температуре ниже 2000 К создаются условия для протекания между указанными компонентами реакций обратного взаимодействия, в результате которых образуются конденсированные фосфаты [2]. Для более полного понимания процесса высокотемпературной переработки природных фосфатов с одновременной утилизацией фтора представляет интерес исследование взаимодействия  $\text{POF}_3$  с оксидом и фосфатами кальция. Эти данные могут быть полезны при исследовании обезфторенных фосфатов, так как было установлено, что при термообработке природных фосфатов с целью получения кормовых фосфатов в газовую фазу наряду с  $\text{HF}$  и  $\text{SiF}_4$  выделяется фтор в виде  $\text{POF}_3$  и  $\text{PF}_5$  [3, 4].

Данные о взаимодействии  $\text{POF}_3$  с различными неорганическими соединениями в литературе немногочисленны. Обнаружена работа [5], посвященная взаимодействию  $\text{POF}_3$  с карбонатом кальция при температуре  $1000^\circ$  и реакции  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  с газообразным  $\text{POF}_3$  при  $900^\circ$ . Продуктами реакции  $\text{CaCO}_3$  с  $\text{POF}_3$  при указанной температуре являются фторapatит,  $\text{CaF}_2$  и  $\text{CO}_2$  [5]. При взаимодействии трикальцийфосфата с  $\text{POF}_3$  при температуре  $900^\circ$  образуются — фторapatит и пирофосфат кальция. Однако в работе, проведенной ранее [5], авторы исследовали только продукты, полученные при  $900\text{—}1000^\circ$ ; в ней отсутствуют данные о химизме взаимодействия и составе продуктов на промежуточных стадиях при более низких температурах.

Целью данной работы явилось исследование состава продуктов, образующихся при взаимодействии газообразного  $\text{POF}_3$  с оксидом и фосфатами кальция в интервале температур  $300\text{—}1100^\circ$ .

Исходными веществами в данной работе служили синтезированные трикальцийфосфат, пирофосфат и метафосфат кальция, а также реактивный оксид кальция квалификации ч. д. а., который предварительно прокаливали при температуре  $900^\circ$  для удаления карбоната и гидроксида кальция.

Газообразный оксифторид фосфора ( $\text{POF}_3$ ) получали согласно реакции [6, 7].



Выделение  $\text{POF}_3$  начинается при температуре выше  $600^\circ$ . Для получения  $\text{POF}_3$  температуру поддерживали в интервале  $700\text{—}750^\circ$ . Иденти-

фицировали образующийся  $\text{POF}_3$  методом ИК спектроскопии и химического анализа.

Схема установки для получения газообразного  $\text{POF}_3$  и изучения его взаимодействия с оксидом и фосфатами кальция представлена на рис. 1. То, что оксифторид фосфора получали для каждого опыта, связано с некоторыми трудностями хранения этого газа, обусловленными его свойствами.

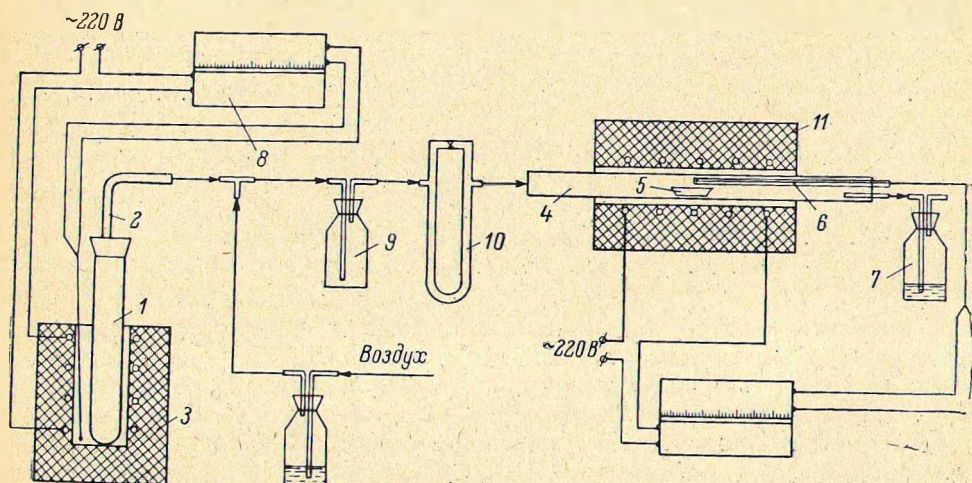


Рис. 1. Схема установки для изучения взаимодействия газообразного  $\text{POF}_3$  с оксидом и фосфатами кальция.

1 — реактор, 2 — отвод, 3, 11 — печи, 4 — никелевая трубка, 5 — лодочка, 6 — термопара, 7 — поглотитель, 8 — потенциометр, 9 — буферная емкость, 10 — реометр.

Для получения  $\text{POF}_3$  смесь  $\text{CaF}_2$  и  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  загружали в алундовый реактор 1 с фторпластовым отводом 2 и нагревали в печи 3 до температуры 700—750°. Систему перед опытом продували осушенным воздухом для предотвращения гидролиза  $\text{POF}_3$ . Образующийся  $\text{POF}_3$  поступал через реометр в реактор. Реактор состоял из никелевой трубки 4, в которую помещали платиновую лодочку 5 с веществом. Заданную температуру поддерживали постоянной и контролировали термопарой 6, помещенной в алундовый карман. Газ после реактора поступал в поглотитель 7.

Навеска вещества в лодочке составляла около 0.5 г, концентрация  $\text{POF}_3$  в воздушно-газовой смеси 110 мг/л, расход воздушно-газовой смеси, содержащей  $\text{POF}_3$ , 0.5 л/мин.

#### Состав продуктов взаимодействия $\text{POF}_3$ с $\text{CaO}$ и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Продолжительность взаимодействия 30 мин

Температура (°C)	$\text{CaO} + \text{POF}_3$			$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{POF}_3$		
	содержание (масс.%)					
	F	CaO	$\text{P}_2\text{O}_5$	F	CaO	$\text{P}_2\text{O}_5$
300	5.87	91.88	2.25	0.94	53.67	45.22
500	7.08	89.86	3.06	10.55	38.08	51.45
700	16.32	79.65	4.02	—	—	—
800	21.56	68.85	9.56	8.64	56.20	35.30
900	—	—	—	7.04	51.05	42.05
1000	—	—	—	3.18	52.08	43.43
1100	—	—	—	2.40	50.03	47.67

Результаты исследования показали, что заметное взаимодействие между оксидом кальция и  $\text{POF}_3$  протекает уже при температуре  $300^\circ$  (см. таблицу; рис. 2, кривая 1). Продуктами указанного взаимодействия являются  $\text{CaF}_2$  и фосфаты кальция. Наличие  $\text{CaF}_2$  четко регистрирует рентгенофазовый анализ, а методом восходящей бумажной хроматографии обнаруживаются орто-, пирофосфат- и монофторфосфат-анионы. Данные ИК спектроскопии подтверждают сложный состав продуктов, образующихся в результате взаимодействия  $\text{CaO}$  с  $\text{POF}_3$  при  $300^\circ$  (рис. 3, кривая 1).

Образование орто-, пиро- и монофторфосфата кальция можно представить уравнениями

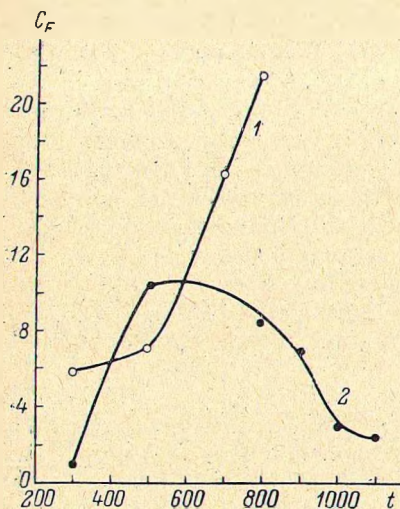
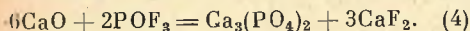
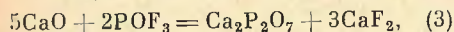
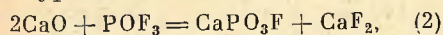


Рис. 2. Содержание фтора в продуктах реакции  $\text{POF}_3$  с  $\text{CaO}$  (1) и  $\text{POF}_3$  с  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (2) в зависимости от температуры взаимодействия.

$C_F$  — содержание фтора (масс. %),  $t$  — температура ( $^\circ\text{C}$ ).

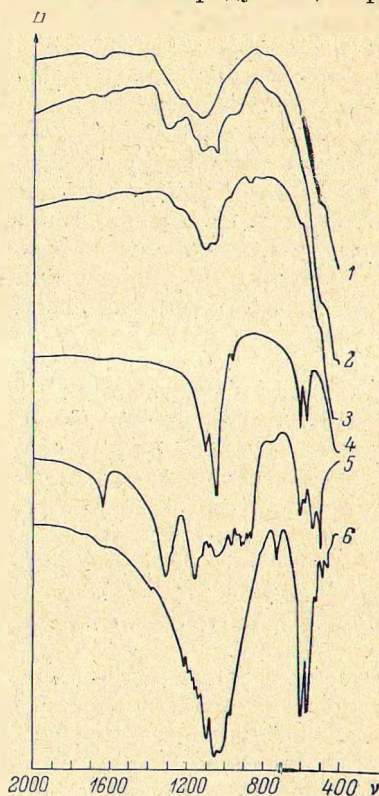
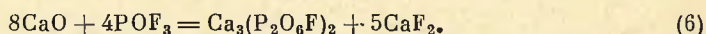
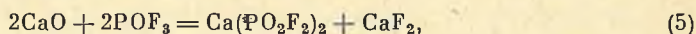


Рис. 3. ИК спектры поглощения продуктов взаимодействия  $\text{POF}_3$  с  $\text{CaO}$  (1—4) и  $\text{POF}_3$  с  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (5, 6).

$\Pi$  — пропускание,  $\nu$  — частота ( $\text{см}^{-1}$ ).  
Температура ( $^\circ\text{C}$ ): 1 — 300; 2, 5 — 500; 3 — 700; 4, 6 — 800.

С повышением температуры содержание фтора и фосфора в продуктах взаимодействия  $\text{CaO}$  с  $\text{POF}_3$  увеличивается (см. таблицу; рис. 2, кривая 1). Наиболее сложным составом характеризуются образцы, полученные по реакции  $\text{CaO}$  с  $\text{POF}_3$  при температурах до  $700^\circ$ . По данным химического и физико-химических методов анализа, в их составе обнаруживаются орто- и пирофосфат кальция, фторфосфаты кальция с анионами  $\text{PO}_3\text{F}_2^-$ ,  $[\text{PO}_2\text{F}_2]^-$ ,  $\text{P}_2\text{O}_6\text{F}^{3-}$ , а также фтористый кальций. Образование дифторфосфата и монофторпирофосфата кальция возможно по реакциям



При температурах выше  $700^\circ$  содержание фторфосфатов в образцах уменьшается, а в составе продуктов, полученных при  $800^\circ$ , они вообще не обнаруживаются. Но зато рентгенофазовым анализом регистрируется новый компонент в смеси — фторапатит, пики которого на рентгенограмме присутствуют наряду с рефлексами, характеризующими  $\text{CaF}_2$ . Это свиде-

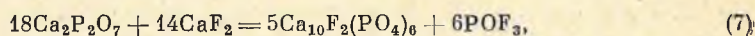
тельствует о том, что при температуре выше  $700^{\circ}$  фторфосфаты кальция разлагаются. Продуктом их разложения является пирофосфат кальция, присутствие которого подтверждают данные ИК спектроскопии (рис. 3, кривая 3). При температуре выше  $800^{\circ}$  пирофосфат кальция взаимодействует с  $\text{CaF}_2$  с образованием фторапатита (рис. 3, кривая 4).

Таким образом, фторсодержащими продуктами реакции  $\text{POF}_3$  с  $\text{CaO}$  при температурах выше  $800^{\circ}$ , как это было показано ранее [5], являются  $\text{CaF}_2$  и фторапатит.

При изучении взаимодействия  $\text{POF}_3$  с фосфатами кальция было установлено, что в интервале температур  $300\text{--}1100^{\circ}$   $\text{POF}_3$  вступает в реакцию только с трикальцийфосфатом. Заметного взаимодействия пиро- и метафосфата кальция с оксифторидом фосфора не происходит. Согласно данным таблицы, при температуре  $300^{\circ}$  между  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{POF}_3$  реакция протекает в незначительной степени, и содержание фтора в продукте составляет всего около 1%. Повышение температуры в зоне реакции до  $500^{\circ}$  приводит к резкому увеличению содержания фтора в образце до 10,5 масс. % и так же, как при взаимодействии  $\text{POF}_3$  с  $\text{CaO}$ , образец характеризуется наиболее сложным составом. Методом бумажной хроматографии в составе образца, полученного при  $500^{\circ}$ , обнаруживаются анионы  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_3\text{F}^{2-}$ ,  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$  и  $\text{P}_2\text{O}_6\text{F}^{3-}$ . ИК спектр поглощения этого образца (рис. 3, кривая 5) содержит набор частот, которые относятся как к фосфатам, так и к фторфосфатам. В литературе не обнаружены ИК спектры безводных фторфосфатов кальция, но имеется работа [8], где приведены ИК спектры поглощения фторфосфатов щелочных металлов  $\text{KPO}_2\text{F}_2$  и  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ . На основании этих данных (область поглощения, форма и интенсивность полос) нами в ИК спектре поглощения исследуемого образца выделены частоты, принадлежащие колебаниям фторфосфатных анионов  $\text{PO}_3\text{F}^{2-}$ ,  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$ ,  $\text{P}_2\text{O}_6\text{F}^{3-}$ : 500, 537, 733, 860, 874, 900, 911, 1007, 1120, 1153, 1267, 1307, 1386  $\text{cm}^{-1}$ . Судя по ИК спектру, в составе образца преобладает фторфосфат кальция с анионом  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$ .

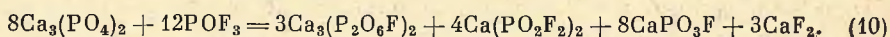
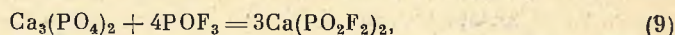
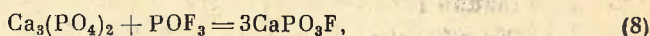
Четкое выделение максимумов полос поглощения в ИК спектре свидетельствует о том, что образующиеся фторфосфаты кальция находятся в кристаллическом состоянии, но рентгеновские данные для них в литературе не обнаружены. На дифрактограмме указанного образца наряду с рефлексами непрореагировавшего  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  присутствуют пики, которые, по-видимому, можно отнести к фторфосфатам кальция. Однако не представляется возможным однозначно указать, какие пики (им отвечают межплоскостные расстояния 8.08, 4.90, 4.81, 4.67, 4.40, 4.30, 4.01, 3.36, 2.67, 2.55, 2.37, 2.03, 1.996, 1.827, 1.812, 1.778, 1.707, 1.684 Å), какому фторфосфату [ $\text{CaPO}_3\text{F}$ ,  $\text{Ca}(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$  или  $\text{Ca}_3(\text{P}_2\text{O}_6\text{F})_2$ ] принадлежат.

В образце, полученном при взаимодействии  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  с  $\text{POF}_3$  при температуре  $800^{\circ}$ , содержание фтора уменьшается (рис. 2, кривая 2). Дальнейшее повышение температуры до  $900\text{--}1100^{\circ}$  приводит к еще большему снижению содержания фтора. Обусловлено это тем, что при температуре выше  $700^{\circ}$  фторфосфаты разлагаются, при этом наблюдается качественное изменение состава продуктов, что подтверждают данные ИК спектроскопии (рис. 3, кривая 6), бумажной хроматографии и рентгенофазового анализа. На ИК спектре исчезают полосы поглощения, отнесенные к фторфосфатам, и появляются частоты, характерные для  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . На дифрактограмме также не регистрируются рефлексы, которые нами были отнесены к фторфосфатам, что подтверждает правильность их отнесения, но появляются пики, характеризующие  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CaF}_2$  и  $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$ . С повышением температуры до  $900\text{--}1100^{\circ}$  содержание фторапатита в продуктах реакции растет. Образование фторапатита происходит при взаимодействии  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  с  $\text{CaF}_2$  по уравнению реакции



что согласуется с литературными данными [7].

На основании экспериментальных данных химизм взаимодействия между  $\text{POF}_3$  и  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  можно представить следующим образом. В интервале температур  $300\text{--}700^\circ$  происходит образование фторфосфатов по схеме



В интервале температур  $700\text{--}800^\circ\text{C}$  фторфосфаты, образующиеся по реакциям (8)—(10), а также при взаимодействии  $\text{CaO}$  с  $\text{POF}_3$  по уравнениям (2), (5) и (6), разлагаются с образованием пирофосфата и  $\text{CaF}_2$ .

При температурах выше  $800^\circ$  происходит взаимодействие между  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\text{CaF}_2$  с образованием фторапатита по уравнению реакции (7).

### В ы в о д ы

Экспериментально установлено, что взаимодействие оксида кальция и трикальцийфосфата с  $\text{POF}_3$  протекает через промежуточную стадию образования фторфосфатов, содержащих анионы  $\text{PO}_3\text{F}_2^-$ ,  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$  и  $\text{P}_2\text{O}_6\text{F}^{3-}$ . При температурах выше  $700^\circ$  фторфосфаты разлагаются до  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Выше  $800^\circ$  пирофосфат кальция взаимодействует с  $\text{CaF}_2$  с образованием фторапатита.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] В. В. Бысюк, И. А. Двинденко, Е. Д. Дзюба, А. Л. Мосса, В. В. Печковский, М. Т. Соколов, Тезисы докладов на II Всесоюзном симпозиуме по плазмохимии. Изд. «Зинатне», Рига, вып. 1, 144 (1975). — [2] В. В. Печковский, А. Л. Мосса, Е. Д. Дзюба, М. Т. Соколов, В. В. Бысюк, Л. П. Валюкевич. Тезисы докладов на III Всесоюзном симпозиуме по плазмохимии. Изд. «Наука», М., т. 1, 214 (1979). — [3] Ю. Х. Пылдме, М. Э. Пылдме, М. А. Вейдерма. Тезисы докладов на IV Всесоюзной конференции «Физико-химическое исследование фосфатов». Минск, 240 (1976). — [4] Р. Ж. Арстанова. Автореф. канд. дис. Алма-Ата (1978). — [5] J. G. Rabatin, G. R. Gillooly, J. Electrochem. Soc., 112, 5, 489 (1965). — [6] G. Montel, G. Chaudron, C. r. 233, 4, 318 (1951). — [7] G. Montel, Ann. Chim., 13<sup>e</sup> ser., 3, 5—6 (1958). — [8] R. A. Nyquist, R. O. Kagel. Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3500—45  $\text{cm}^{-1}$ ). Academic Press, N. Y.—London (1971).

Поступило в Редакцию  
19 марта 1980 г.

Белорусский технологический  
институт им. С. М. Кирова

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАТРИЕВОГО КРИОЛИТА С РАСТВОРАМИ ФТОРИСТОГО НАТРИЯ

Б. Д. Гуллер, С. Х. Загидуллин, Р. Ю. Зинюк,  
Г. И. Лазарев, А. И. Самойлова

Как известно [1, 2], натриевый криолит  $\text{Na}_n\text{AlF}_{3+n}$ , получаемый на основе растворов кремнефтористоводородной кислоты, образующихся в качестве побочного продукта при переработке природных фосфатов, характеризуется низким (1.5—1.6) мольным отношением  $\text{NaF} : \text{AlF}_3$  (криолитовым модулем). Кроме того, технический криолит содержит примеси фос-