

А.И. Тетеревков

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ХЛОРИРОВАНИЯ ФОСФАТОВ

Хлорирование фосфатов привлекает внимание исследователей как метод получения хлоридов фосфора из природного сырья, минуя стадию производства элементарного фосфора [1-4]. Термодинамическими расчетами показана возможность образования хлоридов фосфора при хлорировании $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [3], однако для других фосфатов данный процесс не рассматривался. Целью данной работы является термодинамический анализ реакций хлорирования фторапатита с учетом основных промежуточных стадий процесса и побочных реакций.

Термодинамические свойства реагирующих веществ взяты из литературы [5-11], недостающие данные вычисляли по уравнению

$$M_{298^\circ\text{C}}^0 = A + B \sum M_{2980^\circ\text{K}}^0,$$

где $M_{298^\circ\text{C}}^0$ - искомое термодинамическое свойство соединения (ΔH_{298}^0 , S_{298}^0 или C_p 298); $\sum M_{2980^\circ\text{K}}^0$ - термодинамическое свойство окислов, входящих в данное соединение. Коэффициенты A и B находили по известным значениям для мета-, пиро- и ортофосфата кальция. Отклонение расчетных данных от литературных не превышает 10 ккал/моль для ΔH_{298}^0 и 2 э.е. для S_{298}^0 . Термодинамические данные для фосфатов

кальция сведены в табл. 1.

Расчеты выполнены с учетом теплот фазовых переходов и зависимости теплоемкостей от температуры. Было принято, что выше 1050°K реакции идут в расплаве хлористого кальция и теплота растворения исходных веществ равна теплоте растворения продуктов реакции.

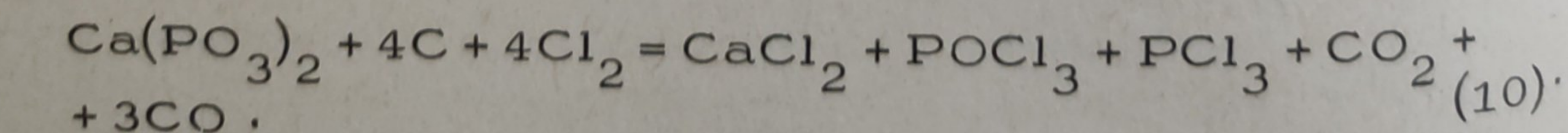
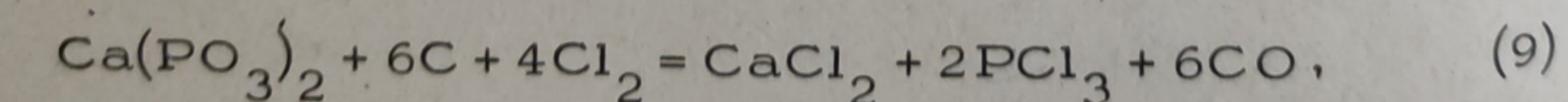
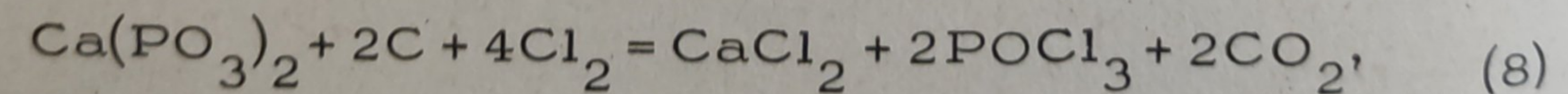
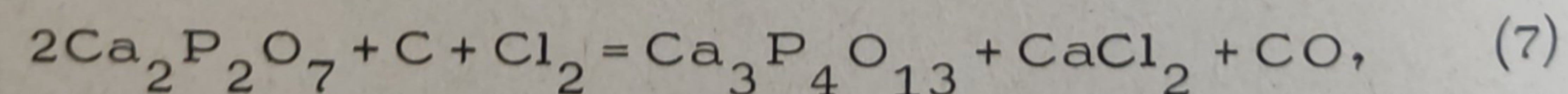
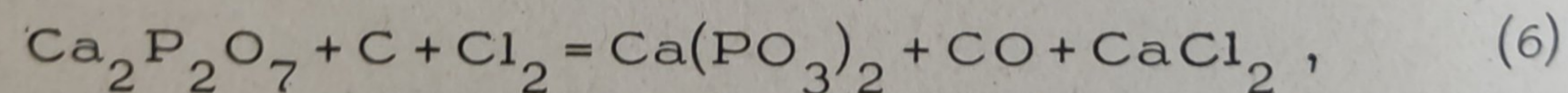
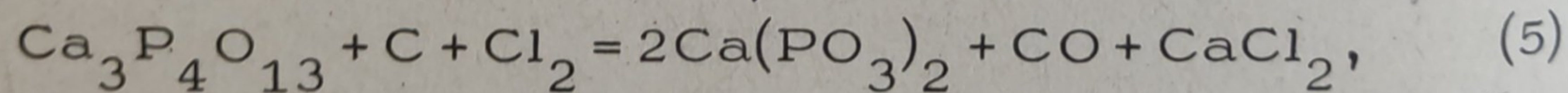
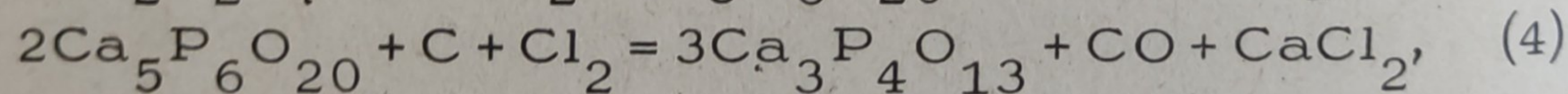
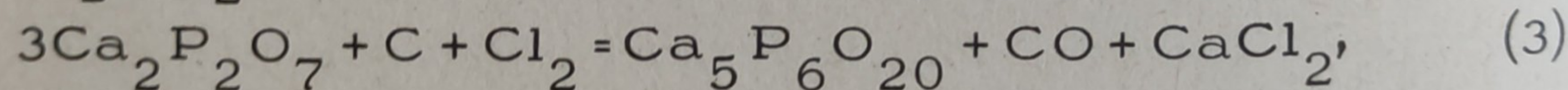
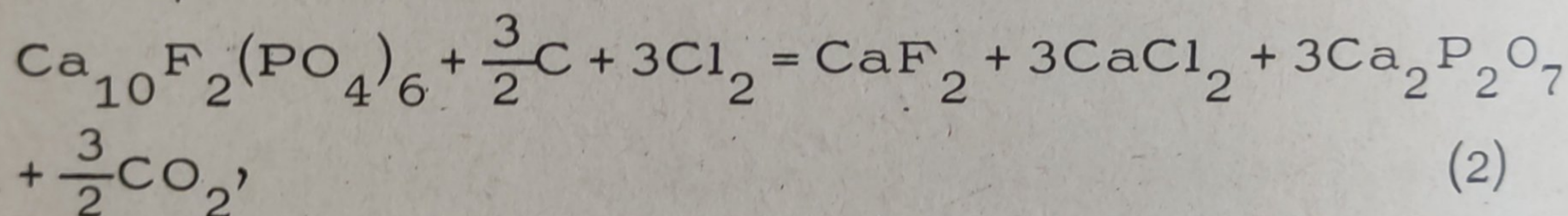
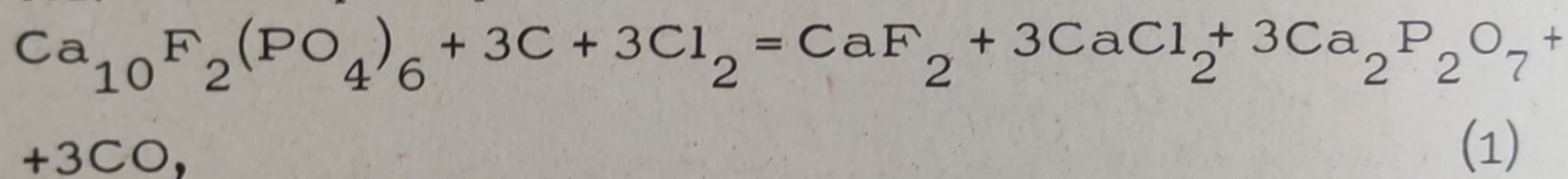
В природных фосфатах фосфор входит главным образом в состав фторапатита, поэтому последний принят за исходное вещество. Хлорирование фосфатов протекает ступенчато с пос-

Табл. 1. Термодинамические свойства фосфатов кальция

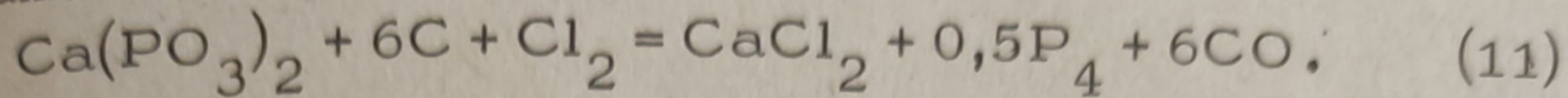
Вещество	ΔH_{298}° ккал/моль	S_{298}° Э.е	$C_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^{-5} T^2$		
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
$Ca_3(PO_4)_2$ кр	986,2 [5]	57,6	43,24	39,68	-5,00
$Ca_2P_2O_7$ кр	796,7 [9]	45,25	54,90	12,90	-12,73
$Ca_5P_6O_{20}$ ст	(2175)	(127,0)	(126,81)		
$Ca_3P_4O_{13}$ ст	1378	(81,10)	(83,86)		
$Ca(PO_3)_2$ ст	580 [9,10]	35,12	46,50	7,69	-13,00
$Ca_{10}F_2(PO_4)_6$ кр	3269 [7]	185,4 [11]	220,57	33,49	-37,60

Примечание. В скобки взяты расчетные значения.

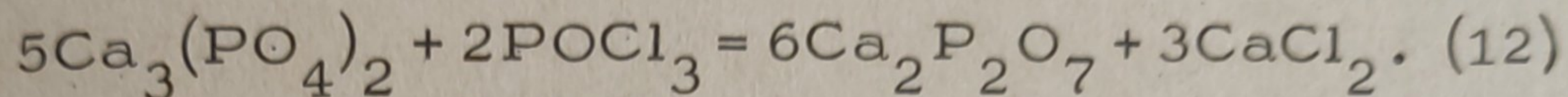
ледовательным образованием пиро-, мета- и различных полифосфатов [12]. Представляет интерес термодинамика образования различных полифосфатов при хлорировании ортофосфатов. Рассмотрены реакции:



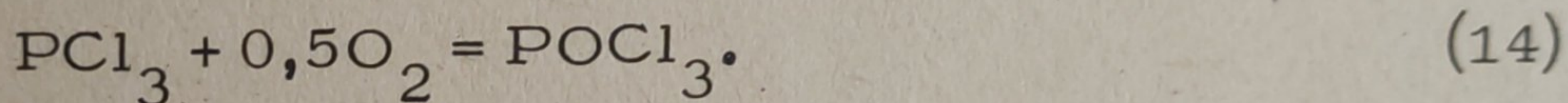
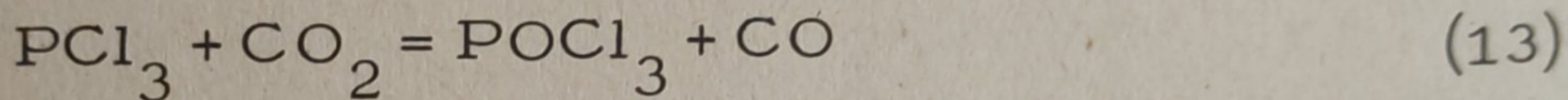
По данным [3], при хлорировании фосфатов возможно образование элементарного фосфора. Для выяснения термодинамической вероятности этого процесса выполнены расчеты для реакции (11).



С целью определения возможности взаимодействия хлоридов фосфора с ортофосфатами выполнены расчеты изменения энергии Гиббса для реакции



Состав газовой фазы может изменяться вследствие вторичных реакций. Для выяснения вероятности взаимодействия треххлористого фосфора с углекислым газом и кислородом выполнены расчеты для реакций (13) и (14)



Изменение энергии Гиббса (ΔG_T) с температурой для указанных реакций представлено на рис. 2.

Хлорирование фторапатита до пирофосфата по реакциям (1) и (2) сопровождается значительным уменьшением энергии Гиббса системы; эти реакции могут рассматриваться как практически необратимые.

Из расчетных данных (рис. 1) вытекает, что при хлорировании пирофосфата возможно образование триполи- (реакция 3), тетраполи- (реакция 4) и метафосфата кальция (реакция 5).

Изменение ΔG_T для реакций (5) и (6), пересчитанное на один моль метафосфата, при температурах выше 1200° весьма близко по величине, что свидетельствует о равной вероятности протекания этих реакций. Аналогично, для реакций (4) и (7) на моль тетраполифосфата получаем близкие величины ΔG_T и в первом приближении эти реакции можно считать равновероятными. Образование метафосфата кальция по реакции (6) более вероятно, чем образование тетраполифосфата по реакции (7).

Величины ΔG_T для реакций (3-7) и (8-10) свидетельствуют, что наибольшие термодинамические затруднения наблюдаются при реакциях образования метафосфата кальция, а про-

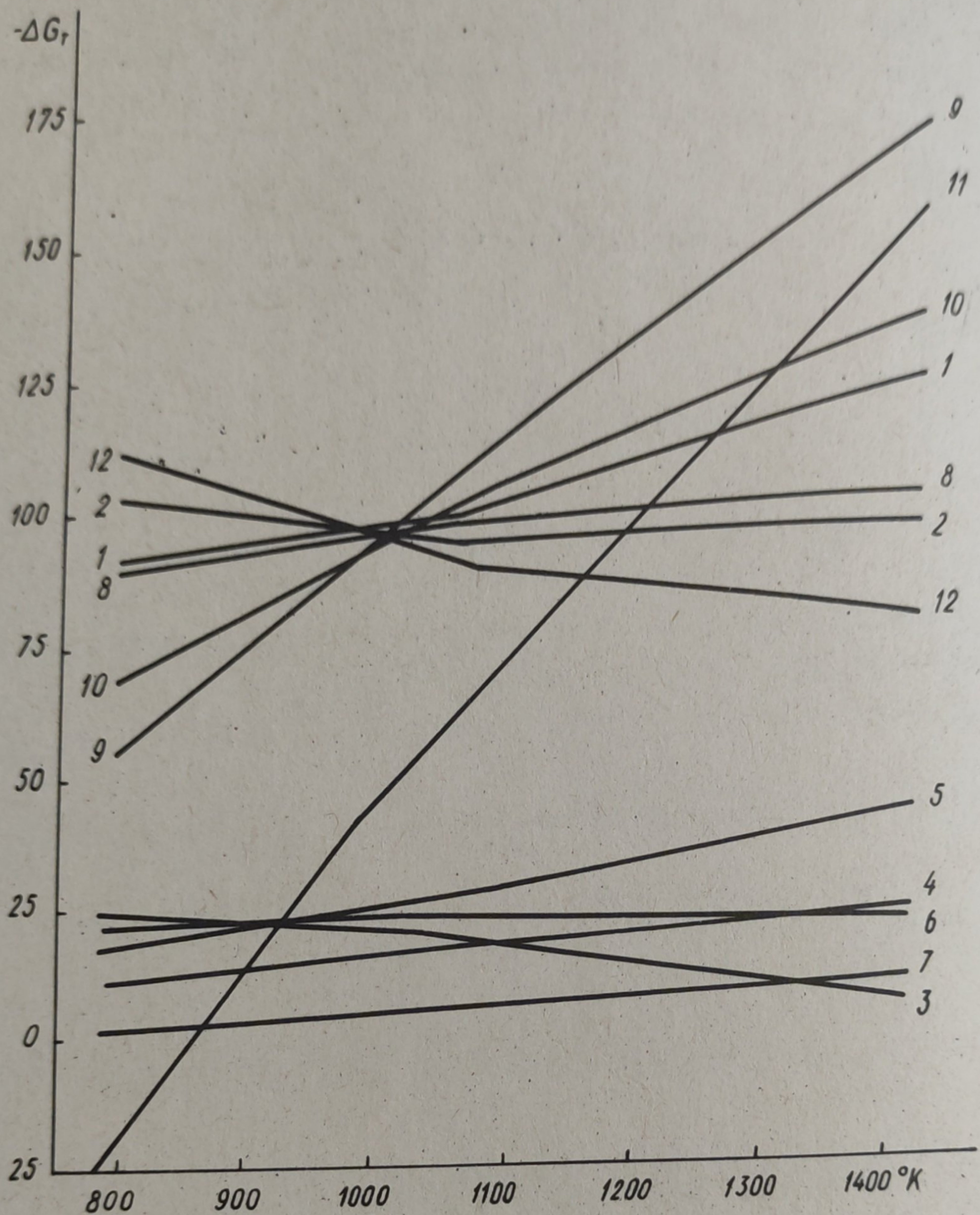


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса (ΔG_T ккал) от температуры ($^{\circ}\text{K}$).

цессы его хлорирования (реакции 8–10) могут рассматриваться как практически необратимые. Образование элементарного фосфора возможно при температурах выше 860°K (рис. 1, кривая 11), выше 1400°K изменения свободной энергии реакций (9) и (11) весьма близки, что указывает на возможности их параллельного протекания и выше 1650° реакция (11) преобладающей. Из изложенного вытекает, что образование элементарного фосфора возможно при высоких температурах и большом количестве восстановителя в реакционной массе.

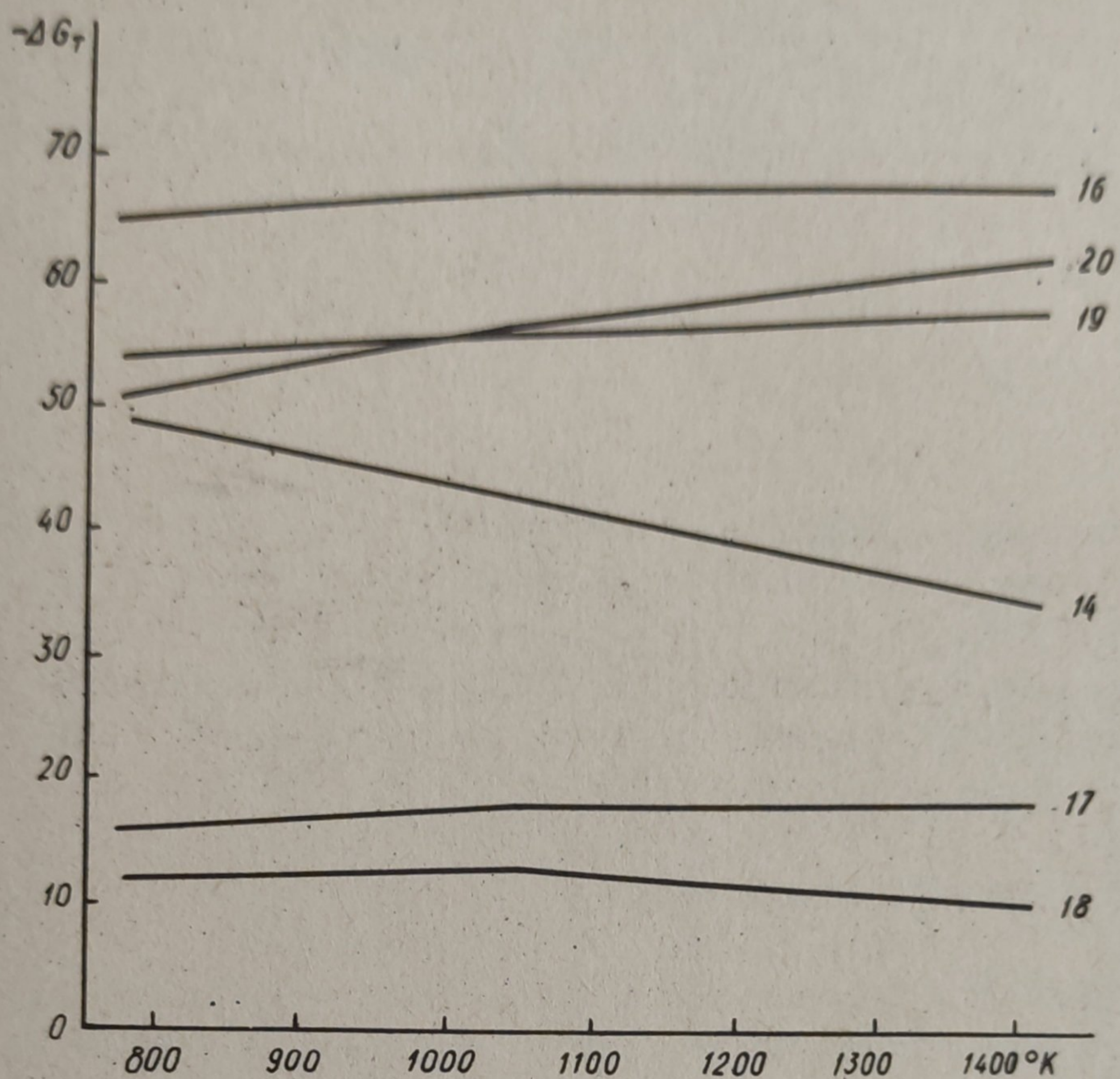


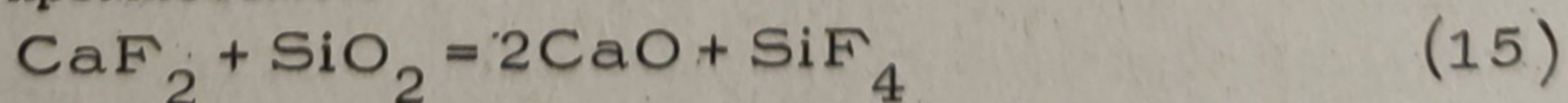
Рис. 2. Номера кривых соответствуют номерам реакций.

Изменение энергии Гиббса ΔG_T для реакции (13) близко к нулю, что свидетельствует о малой вероятности протекания ее.

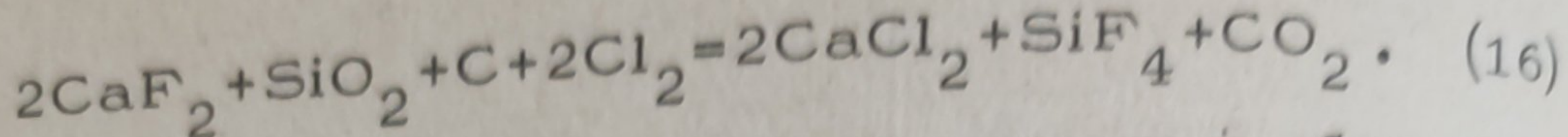
Окисление треххлористого фосфора кислородом (рис. 2, реакция 14) протекает со значительным уменьшением свободной энергии, поэтому при наличии кислорода в газе основным продуктом процесса должна быть хлорокись фосфора.

С целью выяснения поведения соединений фтора, присутствующих в природных фосфатах, при хлорировании выполнены расчеты для реакций (15–20). Принято, что после первой стадии хлорирования (реакции 1,2) фтор присутствует в реакционной массе в виде фтористого кальция.

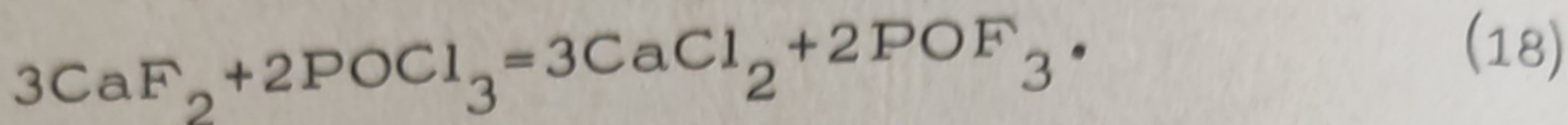
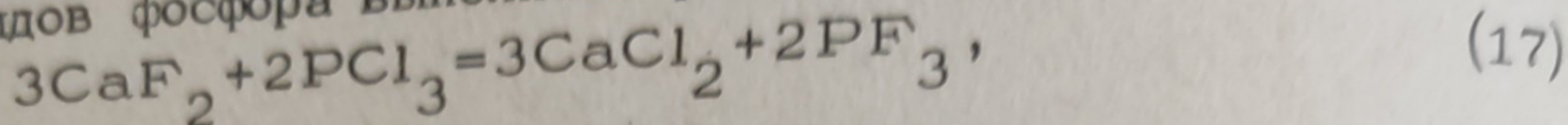
Расчеты показали, что прямое взаимодействие фтористого кальция с кремнеземом



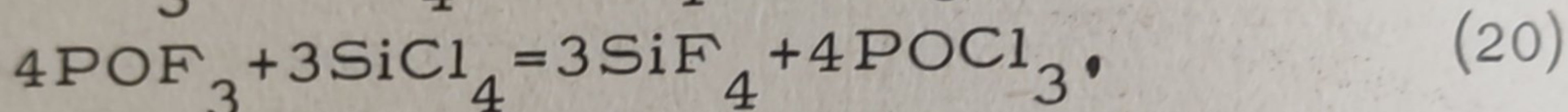
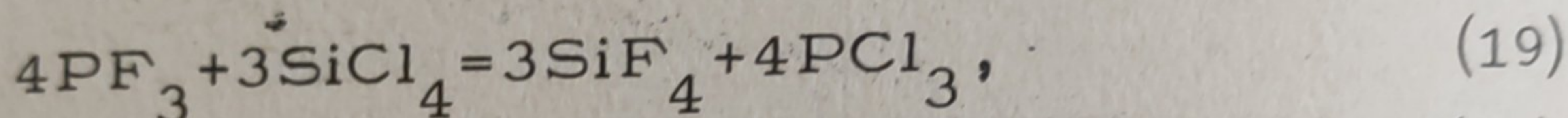
сопровождается значительным возрастанием энергии Гиббса системы и является маловероятным. Наиболее вероятным процессом в условиях хлорирования является реакция (16)



Для оценки термодинамической вероятности образования фторидов фосфора выполнены расчеты для реакций (17,18)



Образование фторидов фосфора за счет взаимодействия их хлоридов с хлористым кальцием вполне возможно (рис 2, кривые 17,18). Однако, при одновременном присутствии в газовой фазе четырехфтористого кремния более вероятно образование четыреххлористого кремния по реакциям (19, 20)



Из данных термодинамических расчетов вытекает, что при хлорировании природных фосфатов, содержащих кремнезем, наиболее вероятно выделение фтора в виде четырехфтористого кремния (рис. 2, кривая 16).

Представляет интерес сопоставление данных термодинамических расчетов с результатами экспериментов. Опыты проводили в расплаве хлористого натрия при 1123°K и расходе хлора 7,2 л/час по методике [4]. Исходное содержание апатитового концентрата в суспензии составляло 7,0 и активного угля 5,9%. Содержание восстановителя в суспензии превышало теоретически необходимое, поэтому концентрация окиси и двуокиси углерода в газе будет определяться равновесием реакции Будуара $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$. (21)

Для реакции (21) при 1100°K $K_p = 1,04$ [13] и равновесное содержание окиси углерода составляет 91,9%. Анализами установлено, что при хлорировании концентрация CO изменяется от 74,6 до 81%. Из данных следует, что состав газа приближается к равновесному.

Реакция (12) сопровождается значительным уменьшением ΔG_T и может рассматриваться как практически необратимая. В соответствии с данной реакцией выделение хлоридов фосфора маловероятно, пока в реакционной массе присутствует ортофосфат кальция. Из экспериментальных данных (табл. 2) видно, что выделение хлоридов фосфора в газовую фазу начи-

Табл. 2. Изменение состава расплава во времени

Время от начала опыта, мин.	Содержание в расплаве, масс. %						Степень хлорирования, %	
	CaO	P ₂ O ₅	PO ₄ ³⁻	P ₂ O ₇ ⁴⁻	P _n O _{3n} ^{-(n/2)}	PO _{3n} ⁿ⁻	CaO	P ₂ O ₅
10	1,57	2,0	0,20	0,64	0,64	0,52	24,6	0
20	3,03	2,55	-	0,23	0,38	1,94	47,0	7,6
40	4,65	2,00	-	0,20	0,14	1,66	72,2	27,5
70	5,79	1,00	-	0,10	0,05	0,85	89,5	63,7
100	6,14	0,30	-	0,02	сл	0,28	95,0	89,0

нается после исчезновения из расплава ортофосфатов. Интенсивное выделение хлоридов фосфора наблюдается при малом содержании пирофосфатов в расплаве и полном отсутствии ортофосфатов. Анионный состав фосфатов при хлорировании усложняется со временем вследствие протекания реакций (3-7), возможно, что в реакции, аналогичной (12), могут участвовать и другие фосфаты.

Таким образом, при хлорировании фосфатов наблюдается довольно близкое соответствие между результатами термодинамических расчетов и экспериментальными данными. В системе Ca₅F(PO₄)₃-C-Cl состав газовой фазы и расплава приближается к равновесному.

Степень удаления фтора из состава апатитового концентрата приблизительно пропорциональна степени хлорирования фосфата (табл. 3).

Табл. 3. Взаимосвязь степени хлорирования фосфора и степени удаления фтора

Степень хлорирования, %	18,0	25,5	58,0	60,7	78,2	97,0
Степень удаления фтора, %	17,0	9,8	83,8	40,0	100,0	100,0

Основная часть фтора удаляется в виде фторидов фосфора, в то время как по термодинамическим расчетам (реакции 19,

20) следует ожидать преимущественного образования четырехфтористого кремния. Расхождение объясняется в данном случае низким содержанием двуокиси кремния в апатитовом концентрате и в реакционной массе, что затрудняет образование SiF_4 .

В ы в о д ы

1. Выполнены термодинамические расчеты для основных реакций хлорирования фторапатита и реакций с участием соединений фтора.

2. На основании термодинамических расчетов и экспериментальных данных показано, что хлорирование фторапатита сопровождается образованием пиро-, мета- и полифосфатов.

Л и т е р а т у р а

1. I. Siebig, G. Wekner, H. Krausenecker, K. Schwalm, *Chemische Technik.*, 12, № 5, 254 (1960).
2. В.В. Печковский, А.Л. Сафронов. Изв. ВУЗов СССР. Химия и хим. технология, 9, № 2, 280 (1966).
3. В.В. Печковский, А.Л. Сафронов. ЖПХ, 39, № 6, 1225 (1966).
4. А.И. Тетеревков, В.В. Печковский, Н.В. Борисова. Изв. АН БССР, серия химич. наук, № 3, 54 (1969).
5. А. Н. Крестовников, Л. П. Владимиров, Б. С. Гуляницкий, А. Я. Фишер. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. М., 1963.
6. В.И. Тарасов, В.П. Маширев, Н.Г. Рябцев, Б.Д. Рогозкин, И.В. Коробов. Термодинамические свойства неорганических веществ, справочник. М., 1965.
7. З.Г. Смирнова, В.В. Илларионов, С.И. Вольфович. ЖНХ, 7, № 8, 1779 (1962).
8. J. Berak. *Reczniki chemii*, 36, № 3, 403 (1962).
9. T.R. Meodoweroft, F.D. Richardson. № 7, 1564 (1963).
10. Ямамото Кэнъитиро, Като Акко, Сэйя мо Ямамото. *J. Chem. Soc. of Japan, Indust. Chem. Sect.*, 70, № 7, 1092 (1967).
11. М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц. Основные термодинамические константы неорганических веществ. М., 1968.
12. А.И. Тетеревков, В.В. Печковский, Н.В. Борисова. ДАН СССР, 188, № 5, 1069 (1969). Основы металлургии, т. I. М., 1961, 483.