

661  
П-87

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ БССР

---

Белорусский технологический институт  
имени С. М. Кирова

661.631(043.3)

На правах рукописи

Пташкова Галина Владимировна

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ  
ХЛОРИДОВ ФОСФОРА НА ФОСФОРНЫЙ АНГИДРИД  
И ФОСФОРНЫЕ СОЛИ

Специальность 05.17.01  
"Технология неорганических веществ"

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Минск 1972

661  
17-87

На правах рукописи

БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ С.М.КИРОВА

Пташкова Галина Владимировна

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ  
ХЛОРИДОВ ФОСФОРА НА ФОСФОРНЫЙ АНГИДРИД  
И ФОСФОРНЫЕ СОЛИ

Специальность 05.17.01  
"Технология неорганических веществ"



АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук



МИНСК, 1972

2959 ар.

Работа выполнена в Белорусском технологическом институте  
имени С.М.Кирова

НАУЧНЫЕ РУКОВОДИТЕЛИ:

доктор технических наук ПЕЧКОВСКИЙ В.В.

кандидат технических наук, ВОРОБЬЕВ Н.И.

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

профессор КЕТОВ А.Н.

доцент ЯГЛОВ В.Н.

Ведущее предприятие: ордена Трудового Красного Знамени  
институт химических наук Каз.ССР

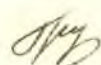
Автореферат разослан "20" октября 1972 г.

Защита диссертации состоится 22 ноября 1972 г.

в 10 часов на заседании Ученого Совета Белорусского техно-  
логического института им. С.М.Кирова, г. Минск, 220030,  
ул. Свердлова, 13а, корп. 4, ауд. 220.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Ученый секретарь Совета,  
кандидат технических наук

 (Е.А.Грумелская)

## В В Е Д Е Н И Е

Широкое внедрение хлорного метода в промышленности цветных и редких металлов способствовало проведению исследований по хлорированию фосфорсодержащего сырья. Работы, выполненные в этом направлении советскими и зарубежными исследователями, показали, что хлорный метод может быть успешно применен для извлечения фосфора из природных фосфатов и полупродуктов фосфорной промышленности. Однако при использовании в качестве исходного сырья природных фосфатов в летучих продуктах хлорирования накапливается значительное количество хлористого кальция, трудность утилизации которого сдерживает применение хлорного метода для переработки природных фосфатов. Поэтому в качестве объекта хлорирования более целесообразно использовать не природные фосфаты, а феррофосфор, являющийся отходом фосфорного производства.

Основными продуктами хлорирования феррофосфора являются хлориды фосфора, а также железа, кремния и др., разделение которых возможно благодаря различной летучести их паров.

В настоящее время в промышленности хлориды фосфора получают путем хлорирования элементарного фосфора, что обуславливает их высокую стоимость и ограничивает области применения, в частности, делает невозможным переработку их на удобрения. По предварительной технико-экономической оценке, выполненной ЛЕННИИГИПРОХИМом, замена элементарного фосфора на феррофосфор приведет к снижению себестоимости хлоридов фосфора в 2-3 раза. Это позволит расширить масштабы производства хлоридов фосфора и использовать их для получения дефицитных фосфорсодержащих соединений. К числу последних относятся пятиокись фосфора и полифосфат калия, являющийся безбалластным концентрированным калийно-фосфорным удобрением, промышленное производство которого до настоящего времени не налажено.

При выборе способов переработки хлоридов фосфора на указанные сое-

динения необходимо учитывать важность регенерации хлора, затрачиваемого на их получение.

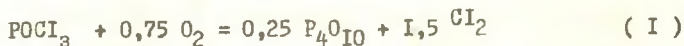
В этом плане представляет интерес метод, основанный на взаимодействии хлоридов фосфора с кислородом. Можно было ожидать, что продуктами взаимодействия хлоридов фосфора с кислородом в газовой фазе будут фосфорный ангидрид и хлор. Наши предварительные исследования показали, что если взаимодействие хлоридов фосфора с кислородом проводить не в газовой фазе, а в среде расплавленных хлористых солей, то в этом случае продуктами взаимодействия являются полифосфаты соответствующих металлов и хлор. Хлор, выделяющийся в процессе конверсии хлоридов фосфора, можно возвращать на стадию хлорирования феррофосфора и таким образом осуществить замкнутую схему переработки сырья.

Поскольку в литературе отсутствуют сведения по вопросам переработки хлоридов фосфора на  $P_2O_5$  и фосфорные соли, целью данной диссертационной работы явилось исследование возможности осуществления данных процессов, изучение их химизма и условий протекания, свойств образующихся продуктов и разработка технологических схем их получения.

Содержание работы изложено на 184 страницах машинописного текста, включает 30 таблиц и 46 рисунков, состоит из введения и 4-х глав, приложения, выводов и списка литературы, включающего 182 наименования советских и зарубежных авторов.

#### Взаимодействие оксохлорида фосфора с кислородом в газовой фазе

Реакция между оксохлоридом фосфора и кислородом может быть описана следующим уравнением:



Термодинамический анализ реакции (I) показал, что в интервале температур 400-1300°K равновесие ее нацело смещено вправо (табл. I). Ре-

новесная степень окисления  $\text{POCl}_3$  в указанном температурном интервале и при стехиометрическом соотношении реагирующих веществ близка к 100%.

Экспериментальное исследование взаимодействия  $\text{POCl}_3$  с кислородом в газовой фазе проводили динамическим методом на установке, включающей

Таблица I

Зависимость изменения свободной энергии  $\Delta G^\circ$ ,  
константы равновесия  $K_p$  и степени окисления  
 $\text{POCl}_3$  от температуры

t, °C	$\Delta G^\circ$ , Ккал, МОЛЬ	$K_p$	Степень окисления, $\alpha$ , %	
			равновесная для смеси стехиометрического состава	экспериментальная для $\text{POCl}_3$ : $\text{O}_2=1:1; t=30\text{сек}$
523	-30,87	$1,12 \cdot 10^8$	99,98	1,02
623	-30,27	$2,19 \cdot 10^7$	99,96	5,55
723	-29,69	$3,16 \cdot 10^6$	99,94	17,00
823	-29,15	$6,03 \cdot 10^5$	99,93	45,00
923	-28,65	$1,58 \cdot 10^5$	99,92	95,00
1023	-28,18	$5,37 \cdot 10^4$	99,90	98,00

Примечание: экспериментальную степень окисления определяли для температур 500, 600, 700, 800, 900 и 1000°C.

кварцевый реактор, испаритель  $\text{POCl}_3$ , системы осушки газовых потоков и поглощения продуктов реакции. После достижения необходимой температуры пары  $\text{POCl}_3$  и кислород направляли в реактор. Газообразные продукты реакции поглощали раствором иодистого калия, а твердые-периодически выгружали из реактора. О полноте превращения  $\text{POCl}_3$  судили по количеству выделившегося хлора по реакции (I).

Для нахождения основных технологических параметров процесса была изучена зависимость степени окисления  $\text{POCl}_3$  от температуры, концентрации кислорода и продолжительности пребывания веществ в реакционной зоне.

Как показали полученные экспериментальные данные, взаимодействие  $\text{POCl}_3$  с кислородом с заметной скоростью начинается лишь при температурах 500-550°C. С дальнейшим повышением температуры скорость реакции увеличивается, что приводит при прочих равных условиях к увеличению степени окисления  $\text{POCl}_3$ . В интервале 900-1000°C при молярном соотношении  $\text{O}_2/\text{POCl}_3=1$  и времени контакта, равном 30 секунд, экспериментальная степень окисления приближается к равновесной (табл. I).

Для выяснения возможности снижения температуры процесса была изучена зависимость степени окисления  $\text{POCl}_3$  от величины избытка кислорода. Было обнаружено, что с увеличением мольного соотношения  $\text{O}_2/\text{POCl}_3$  от 0,8 до 1,5, степень окисления  $\text{POCl}_3$  в интервале 700-900°C возрастает на 13-20%. Однако при этом происходит снижение концентрации хлора в отходящем газе, что затрудняет использование его для целей хлорирования. Поэтому мольное соотношение  $\text{POCl}_3:\text{O}_2$  в процессе окисления  $\text{POCl}_3$  следует поддерживать близким к стехиометрическому.

С увеличением времени пребывания веществ в зоне реакции степень конверсии  $\text{POCl}_3$  возрастает для всех изученных температур (600-900°C). При температуре 900°C за 50 секунд достигается 97%-ная степень окисления  $\text{POCl}_3$ . Поскольку реакция (I) является практически необратимой то для описания ее кинетики можно использовать уравнение:

$$\frac{dx}{dt} = k C_{\text{POCl}_3}^{n_1} C_{\text{O}_2}^{n_2}, \quad (2)$$

- где  $k$  - константа скорости реакции ;  
 $x$  - убыль концентрации  $\text{POCl}_3$  ко времени  $t$  ;  
 $C$  - концентрация  $\text{POCl}_3$  и  $\text{O}_2$  соответственно, моль/л ;  
 $n_1$  - порядок реакции по  $\text{POCl}_3$  ;  
 $n_2$  - порядок реакции по кислороду.

С целью определения кинетических параметров реакции (I) было проведено две серии опытов при температурах 800 и 900°C; одна с избыточ-

ной концентрацией кислорода ( $\text{POCl}_3:\text{O}_2 = 1:4 + 5$ ), другая - со стехиометрическим соотношением исходных компонентов. Первая серия опытов позволила определить порядок реакции по лимитирующему компоненту, т.е. по  $\text{POCl}_3$ . Согласно полученным экспериментальным данным зависимость логарифма отношения исходной концентрации  $\text{POCl}_3$  к текущей от времени представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат. Следовательно, реакция (I) подчиняется первому порядку по  $\text{POCl}_3$ .

Для нахождения порядка реакции по кислороду обе серии опытов обрабатывали совместно, что позволило расширить интервал варьируемых переменных ( $t, \tau$ ) и увеличить достоверность искомой величины. Предварительными опытами было показано, что влияние кислорода на скорость реакции (I) невелико. Это дало возможность предположить, что порядок реакции по кислороду имеет небольшое дробное значение. Для нахождения численной величины последнего в исходное кинетическое уравнение была введена долевая степень превращения  $\text{POCl}_3 - \alpha$  и после несложных преобразований получено уравнение в интегральной форме:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)(b'-0,75a)^{n-1}} = k(0,75a)^{n-1}\tau, \quad (3)$$

где  $a$  и  $b$  исходные концентрации  $\text{POCl}_3$  и  $\text{O}_2$  соответственно, мол/л;

$$b' = \frac{b}{0,75a}$$

Порядок реакции по кислороду в уравнении (3) определяли как разность между суммарным порядком  $n$  и найденным по  $\text{POCl}_3$ , т.е. как  $(n - 1)$ . Полученное уравнение было использовано для расчета  $(n - 1)$  и константы скорости реакции. Для этого поступали следующим образом. Используя экспериментальные значения  $\alpha, \tau, a$  и  $b$  и задаваясь значением  $(n - 1)$  в интервале от  $-0,2$  до  $+1,0$ , рассчитывали значение константы скорости реакции на ЦВМ "Проминь" и полученные данные обрабатывали методом наименьших квадратов. Вероятным значением  $(n - 1)$  является такое, которое обеспечивает наилучшую согласованность най-



денных констант скорости с ее средним значением. Наиболее вероятным значением ( $n - 1$ ) оказалось + 0,2, так как ему соответствует наименьшее среднеквадратичное отклонение константы скорости (рис. I).

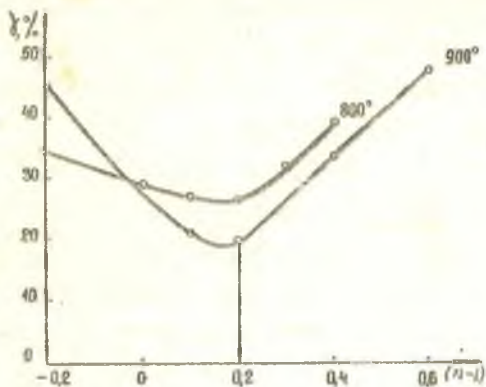


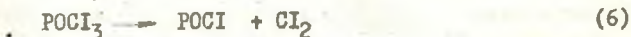
Рис. I. Зависимость среднеквадратичного отклонения константы скорости реакции  $\delta$  от порядка реакции по кислороду ( $n - 1$ )

В соответствии с полученными данными, кинетическое уравнение реакции (I) принимает вид:

$$-\frac{dC_{COCl_2}}{dt} = k C_{COCl_2} \cdot C_{O_2}^{0.2} \quad (4)$$

Средние значения констант скоростей для 800 и 900°C составляют соответственно 0,1721 и 0,5986. Рассчитанная величина энергии активации составила  $31 \pm 7$  ккал/моль.

На основании полученного кинетического уравнения и величины энергии активации можно высказать некоторые соображения о механизме и лимитирующей стадии данного процесса. Определяющее влияние на скорость процесса оказывает концентрация  $POCl_3$ . Первый порядок по  $POCl_3$  позволяет предположить, что процесс окисления протекает через стадию термической диссоциации  $POCl_3$  с образованием неустойчивых промежуточных форм типа  $POCl_2$  и  $POCl$  по схеме:



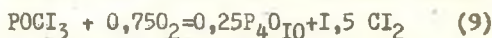
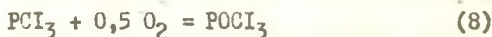
Небольшая величина порядка реакции по кислороду свидетельствует,

по-видимому, о высокой скорости взаимодействия промежуточных оксохлоридов фосфора с кислородом. Таким образом, полученные данные позволяют предположить, что лимитирующей стадией процесса окисления  $\text{POCl}_3$  является его термическая диссоциация. Полученное кинетическое уравнение, кроме того, может быть использовано для математического моделирования данного процесса. Исходя из полученных результатов, можно считать, что оптимальные технологические параметры окисления  $\text{POCl}_3$  лежат в интервале температур 900-1000<sup>0</sup>С, молярных соотношений  $\text{POCl}_3$  к  $\text{O}_2$  0,8+1,0, времени контактирования 30-50 секунд.

На основании лабораторных исследований предложена принципиальная технологическая схема получения  $\text{P}_2\text{O}_5$  из  $\text{POCl}_3$ . Ориентировочная себестоимость 1 т  $\text{P}_2\text{O}_5$ , полученной по предложенному способу, составила 450-500 руб./т, т.е. в 2 раза ниже существующей.

#### Взаимодействие $\text{PCl}_5$ с кислородом в газовой фазе

Взаимодействие  $\text{PCl}_5$  с кислородом может протекать по следующим реакциям:



Термодинамический анализ реакций (7-10) показал принципиальную возможность их протекания в широком интервале температур (50-1100<sup>0</sup>С). Однако, как показало экспериментальное исследование,  $\text{PCl}_5$  начинает окисляться кислородом лишь при температуре 200<sup>0</sup>С и выше. Конечными продуктами окисления  $\text{PCl}_5$  являются пятиокись фосфора и хлор, а промежуточными - три - и оксохлорид фосфора. Наличие последних в качестве промежуточных продуктов было показано следующими опытами. Смесь  $\text{PCl}_5$  и кислорода в течение 60 минут пропускали через реактор, в хо-

лодной зоне которого конденсировались продукты реакции ( $P_2O_5$ , промежуточные хлориды и непрореагировавший  $PCl_5$ ), а выделяющийся хлор улавливали раствором иодистого калия.

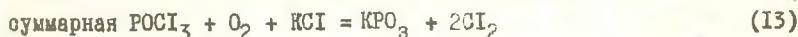
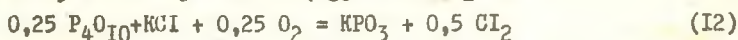
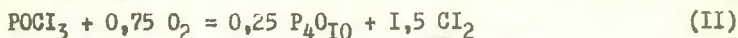
Для отделения  $P_2O_5$  от хлоридов фосфора конденсат выдерживали при температуре  $120-150^{\circ}C$  в течение 1 часа с одновременной продувкой воздухом; остаток анализировали на содержание  $P_2O_5$ . Было обнаружено, что количество образовавшегося  $P_2O_5$  значительно меньше теоретически рассчитанного по количеству выделившегося хлора согласно реакции (10). Следовательно, часть хлора выделяется за счет промежуточных реакций (7,8), протекающих с образованием  $PCl_3$  и  $POCl_3$ . Так как существование  $PCl_3$  при температурах, превышающих  $600^{\circ}C$  в присутствии кислорода маловероятно, то остается предположить, что промежуточным продуктом окисления  $PCl_5$  является  $POCl_3$ . Используя полученные экспериментальные данные, был рассчитан состав продуктов окисления  $PCl_5$  в интервале температур  $600-900^{\circ}C$  при постоянном времени контактирования, равном 80 секунд.

Продуктом окисления  $PCl_5$  при температурах 600 и  $700^{\circ}C$  является преимущественно  $POCl_3$ , а при температурах 800 и  $900^{\circ}C$  -  $P_2O_5$ . Изучено влияние температуры, времени контакта и молярного соотношения  $PCl_5:O_2$  на степень превращения  $PCl_5$  в  $P_2O_5$ . Оптимальными параметрами процесса являются: температура  $950-1000^{\circ}C$ , молярное соотношение  $PCl_5:O_2=1:1,25+1,45$ , продолжительность пребывания веществ в зоне реакции 130-160 секунд. Степень конверсии  $PCl_5$  в этих условиях составляет 95-97%.

#### Взаимодействие $POCl_3$ с кислородом в расплаве $KCl$

Обзор литературы по способам получения полифосфата калия показал целесообразность проведения исследований по разработке новых способов его получения. В основу предлагаемого способа получения  $(KPO_3)_n$  положена реакция совместного окисления  $POCl_3$  и  $KCl$ . На основании термо-

динамического анализа химизм этого процесса можно представить следующими реакциями:



Методика проведения эксперимента состояла в следующем. Через расплавленный хлористый калий в токе осушенного воздуха или кислорода пропускали пары  $\text{POCl}_3$ . По количеству пропущенного  $\text{POCl}_3$  и выделившегося хлора, согласно реакции (I3), судили о полноте протекания реакции. Расплав охлаждали закалкой на воздухе.

Для анализа полученных образцов расплава, наряду с химическими методами, использовали методы бумажной хроматографии, инфракрасной спектроскопии, электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

Для выяснения химизма данного процесса количество выделяющегося хлора в ходе опыта сопоставляли с составом образующихся продуктов.

Исследование динамики выделения хлора во времени показало, что количество выделившегося хлора постепенно возрастает в течение первых 20-30 минут, затем остается практически постоянным вплоть до прекращения пропускания в расплав паров  $\text{POCl}_3$  (рис.2).

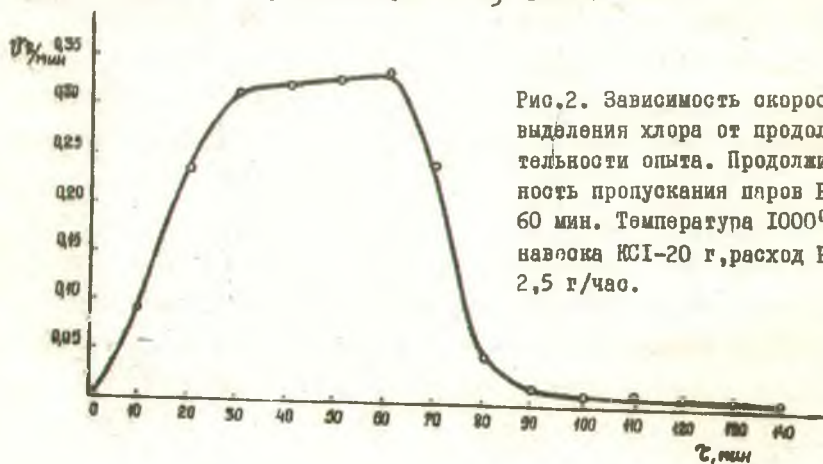
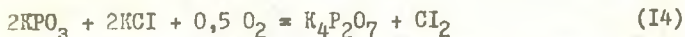


Рис.2. Зависимость скорости выделения хлора от продолжительности опыта. Продолжительность пропускания паров  $\text{POCl}_3$  60 мин. Температура  $1000^\circ\text{C}$ , навеска  $\text{KCl}$ —20 г, расход  $\text{POCl}_3$  2,5 г/час.

Интересно отметить, что выделение хлора продолжается и после прекращения подачи  $\text{POCl}_3$  при продувке расплава кислородом.

Зависимость динамики выделения хлора от времени дает первую информацию о характере происходящих в расплаве процессов. В начальный период времени, наряду с окислением  $\text{POCl}_3$ , происходит его растворение в расплаве. При этом концентрация  $\text{POCl}_3$  в расплаве увеличивается, что и приводит к увеличению скорости реакции. В дальнейшем достигается насыщение расплава парами  $\text{POCl}_3$ , благодаря чему скорость реакции не изменяется. Тот факт, что, после прекращения пропускания паров  $\text{POCl}_3$  через расплав при дополнительной подаче кислорода, выделение хлора не прекращается, свидетельствует об окислении растворенного в расплаве  $\text{POCl}_3$ . Исследование состава и строения продуктов взаимодействия  $\text{POCl}_3$  с кислородом в расплаве  $\text{KCl}$ , полученных сразу после прекращения пропускания  $\text{POCl}_3$  и после дополнительного окисления, показало, что они состоят, в основном, из высокомолекулярных полифосфатов, различных по строению. Образцы, полученные без дополнительного окисления, рентгеноаморфны, ИК-спектр их имеет диффузный характер. В ИК-спектре образцов, полученных после дополнительной подачи кислорода, в области  $600-1800 \text{ см}^{-1}$  обнаруживаются восемь характеристических полос поглощения, относящихся к колебаниям, связей фосфор-кислород в высокомолекулярном кристаллическом полифосфате калия типа соли Курроля, что также подтверждается данными рентгенофазового анализа. В составе образцов, полученных после дополнительного окисления, по данным бумажной хроматографии, в качестве примесей присутствует пирофосфат калия, образование которого возможно за счет вторичной реакции:



Таким образом, исследование динамики выделения хлора в процессе окисления  $\text{POCl}_3$  в расплаве  $\text{KCl}$  в сочетании с изучением состава и строения образующихся продуктов показало следующее: во-первых, продуктом взаимо-

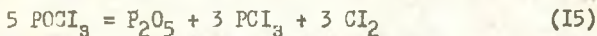
действия  $\text{POCl}_3$  с кислородом в расплаве  $\text{KCl}$  является полифосфат калия, который первоначально образуется в нехарактерной для него аморфной форме, способной закристаллизовываться, во-вторых,  $\text{POCl}_3$  способен растворяться в хлоридно-фосфатном расплаве и, в-третьих, в расплаве при наличии избытка  $\text{KCl}$  и кислорода протекают вторичные реакции, приводящие к образованию пирофосфата калия.

Исходя из возможности растворения  $\text{POCl}_3$  в солевом расплаве, состав которого в процессе окисления изменяется, представляло интерес рассмотреть взаимодействие  $\text{POCl}_3$  с  $\text{KCl}$  и  $(\text{KPO}_3)_n$  в инертной атмосфере.

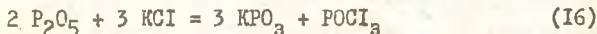
#### §1. Исследование взаимодействия $\text{POCl}_3$ с хлористым калием

Взаимодействие  $\text{POCl}_3$  с  $\text{KCl}$  изучали методом изотермического наощения ( $900^\circ\text{C}$ ) расплавленного  $\text{KCl}$  парами  $\text{POCl}_3$ . Подачу паров  $\text{POCl}_3$  в расплав осуществляли под собственным давлением, что исключало контакт с кислородом. О растворимости  $\text{POCl}_3$  в расплаве  $\text{KCl}$  судили по содержанию  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

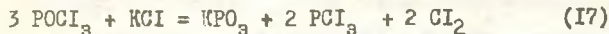
Было обнаружено, что содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в расплаве увеличивается в соответствии с количеством поданного  $\text{POCl}_3$ .  $\text{P}_2\text{O}_5$  находится в расплаве в форме полифосфата калия, а в газообразных продуктах, наряду с  $\text{POCl}_3$ , обнаруживаются  $\text{Cl}_2$  и  $\text{PCl}_3$ . Все это дало возможность предположить, что в расплаве хлористого калия  $\text{POCl}_3$  диспропорционирует по схеме:



Образовавшийся  $\text{P}_2\text{O}_5$  взаимодействует с  $\text{KCl}$  при температуре плавления по последнему по уравнению:



На этом основании взаимодействие  $\text{POCl}_3$  с  $\text{KCl}$  может быть описано суммарной реакцией:



## § 2. Взаимодействие $\text{POCl}_3$ с полифосфатом калия

Взаимодействие  $\text{POCl}_3$  с  $(\text{KPO}_3)_n$  в интервале 25–500°C изучено термографическим методом. Термографирование проводили на пирометре Курнова ПК-59 в сосудах Степанова. Исходный кристаллический полифосфат калия (соль Курроля) синтезировали из  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . На кривой ДТА было зарегистрировано два эндозффекта: один в области 25–125°C, другой в области 200–500°C. Первый следует отнести к испарению  $\text{POCl}_3$ ; природу второго эффекта выясняли следующим образом. Смеси  $\text{POCl}_3$  и  $(\text{KPO}_3)_n$ , взятые в различных молярных соотношениях, выдерживали в запаянных ампулах при температурах 25, 100, 200 и 470°C. После 6–8 часовой выдержки походной смеси при указанных температурах, ампулы вскрывали, нагревали для удаления  $\text{POCl}_3$  и полученные образцы анализировали. Прежде всего необходимо отметить, что полученные образцы имели склонность к стеклованию. Анионный состав их с ростом температуры усложняется, в составе образцов появляется хлор-ион. При этом наблюдается такая закономерность: наиболее сложному анионному составу отвечает максимальное содержание хлор-иона. Наиболее сложный состав образцов соответствует температурам 200 и 470°C, т.е. совпадает с температурными границами второго эндозффекта. Поэтому природа сложного эндозффекта может быть обусловлена химическим взаимодействием между  $\text{POCl}_3$  и  $(\text{KPO}_3)_n$ , которое, по-видимому, происходит с образованием соединений хлоридно-фосфатного состава. Провести термографирование при более высоких температурах не удавалось из-за большого давления паров  $\text{POCl}_3$ , приводящего к взрыву термографического сосуда. Поэтому взаимодействие при 900°C изучали методом изотермического насыщения расплавленного  $(\text{KPO}_3)_n$  парами  $\text{POCl}_3$ . О растворимости  $\text{POCl}_3$  судили по содержанию в расплаве хлор-иона.

Как показали полученные данные, предельное содержание хлор-иона в расплаве  $(\text{KPO}_3)_n$  составляет 12,8 % или в пересчете на  $\text{POCl}_3$  — 16 %.

Синхронно с увеличением концентрации хлор-иона, растет содержание  $\text{POCl}_3$  и водорастворимой  $\text{P}_2\text{O}_5$  (табл.2).

Таблица 2

Содержание в расплаве хлор-иона,  $\text{POCl}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  в зависимости от количества пропущенного  $\text{POCl}_3$ . Температура -  $900^\circ\text{C}$ .

Количество $\text{POCl}_3$ , г/г расплава	Содержание в расплаве, %			
	Cl	$\text{POCl}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$ общ.	$\text{P}_2\text{O}_5$ водн.
0,00	0,30	-	59,9	0,5
0,13	1,54	0,50	59,3	4,4
0,28	7,00	3,37	58,5	36,5
0,52	12,25	10,00	55,0	53,2
2,16	12,80	10,50	54,8	53,5
4,00	12,50	10,30	54,7	52,5
4,73	12,80	10,48	54,8	53,0

Образцы, насыщенные  $\text{POCl}_3$ , представляют собой прозрачные стекла. ИК-спектры этих образцов, в отличие от исходного  $(\text{KPO}_3)_n$ , приобретают диффузный характер. Следовательно, при насыщении  $(\text{KPO}_3)_n$  парами  $\text{POCl}_3$  между ними происходит химическое взаимодействие, приводящее к существенным структурным изменениям в  $(\text{KPO}_3)_n$ .

На основании приведенных экспериментальных данных предложена схема химизма взаимодействия  $\text{POCl}_3$  и полифосфата калия. Предполагается, что первоначально  $\text{POCl}_3$  диссоциирует на  $\text{POCl}_2^+$  и  $\text{Cl}^-$  ионы. В присутствии данных ионов связи P - O - P ослабляются и даже разрушаются (т.е. ионы  $\text{POCl}_2^+$  и  $\text{Cl}^-$  действуют как деполимеризатор). По месту разрыва связей происходит присоединение  $\text{POCl}_2^+$  и  $\text{Cl}^-$  ионов. Таким образом, при взаимодействии  $\text{POCl}_3$  с  $(\text{KPO}_3)_n$  происходит процесс разрыва длинных цепей кристаллического полифосфата калия и образование более коротких, в результате которого образуется полифосфат калия, хорошо растворимый



в воде. Показана возможность замещения хлор-иона на кислород при продувке кислородом насыщенного расплава полифосфата калия. В газовую фазу при этом выделяется хлор, а образец вновь приобретает кристаллическую структуру.

### § 3. Определение технологических параметров процесса

Для нахождения оптимальных технологических параметров проведения процесса была изучена полнота превращения  $POCl_3$  в полифосфат калия в зависимости от температуры, мольного соотношения  $POCl_3:O_2$ , глубины барботажа, состава расплава, объемной скорости  $POCl_3$ . Степень превращения  $POCl_3$  оценивали по количеству хлора, выделившегося в газовую фазу, согласно реакции (13).

Таблица 3

Зависимость степени превращения  $POCl_3$  и  $KCl$  в  $(KPO_3)_л$  от некоторых технологических параметров

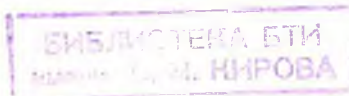
$t, ^\circ C$	Навеска ка $KCl, г$	Количество во $POCl_3, г$	Мольное соотношение $POCl_3:O_2$	Содержание в расплаве, %		Степень превращения $\alpha, \%$
				$P_2O_5$	обм. (KPO <sub>3</sub> ) <sub>л</sub>	
800	20	2,57	I:I, I2	3,55	5,9	59,9
"	"	2,76	I:I, 04	3,60	6,0	60,0
"	"	2,67	I:I, I0	3,90	6,5	61,5
"	10	9,92	I:I, 00	20,0	33,4	56,7
900	20	2,52	I:I, I4	4,71	7,9	83,5
"	"	2,40	I:I, 20	4,60	7,7	87,5
"	"	3,04	I:I, 00	5,83	9,7	89,0
"	40	1,98	I:I, 45	1,63	2,71	85,0
"	60	2,10	I:I, 36	1,62	2,70	83,0
1000	20	2,46	I:I, I7	4,86	8,1	98,0
"	"	3,04	I:I, 00	6,20	10,6	95,0
"	"	2,63	I:I, IC	5,24	8,7	95,6
"	"	2,75	I:I, I4	5,45	9,1	97,0
"	"	10,76	I:I, 33	26,7	44,5	97,2
"	10	20,43	I:I, 00	55,0	91,5	95,0

С увеличением температуры от 800 до 1000°C (табл.3) и избытка кислорода степень превращения  $POCl_3$  в  $(KPO_3)_n$  увеличивается. Оптимальным интервалом указанных технологических параметров процесса являются: температура 950-1000°C и мольное соотношение  $POCl_3$  к  $O_2$  1+ 1,2. При этом 95 - 97 %  $POCl_3$  превращается в  $(KPO_3)_n$ , а концентрация хлора в газовой фазе составляет 90 %. Изменение глубины барботажа паров  $POCl_3$  в пределах 6-24 см существенного влияния на степень окисления  $POCl_3$  не оказывало. Изучена зависимость степени окисления  $POCl_3$  от состава расплава, поскольку последний в ходе окисления изменяется. С уменьшением концентрации в расплаве хлористого калия, уменьшается степень конверсии  $POCl_3$ , что можно объяснить как уменьшением скорости реакции, так и увеличением вязкости и поверхностного натяжения расплава.

29 59 ар.

Для определения интенсивности окисления проведены опыты в условиях оптимального режима с расходом  $POCl_3$  от 1,5 до 30,0 г/час. Показано, что с увеличением объемной скорости  $POCl_3$  интенсивность окисления растет, а степень окисления  $POCl_3$  падает. В качестве оптимальной интенсивности процесса можно рекомендовать 350-360 кг  $POCl_3$ /м<sup>3</sup> распл. час, так как в этих условиях обеспечивается 97-98% степень превращения  $POCl_3$ . Определенный интерес представляет также не только полнота превращения  $POCl_3$  в полифосфат калия, но и хлористого калия. Как показали полученные данные, при стехиометрическом молярном соотношении  $POCl_3:KI$  по реакции (13) состав получаемого продукта приближается к формуле соединения  $(KPO_3)_n : P_2O_5$  57,4-58,0 %,  $K_2O$  38,0-39,7%. В качестве примеси присутствует в нем от 3,5 до 4,0 % хлор-иона.

Таким образом, при температуре 950-1000°C, молярном соотношении  $POCl_3:O = 1:1,0+1,2$ , высоте слоя расплава не менее 6 см может быть получен полифосфат калия окислением  $POCl_3$  в расплаве хлористого калия.



§ 4. Свойства полифосфата калия

В ходе исследования было установлено, что  $POCl_3$  является не только исходным продуктом для получения  $(KPO_3)_n$ , но и модификатором его свойств. В связи с этим была изучена водная растворимость получаемого  $(KPO_3)_n$  в зависимости от содержания в расплаве растворенного  $POCl_3$ .

Концентрацию  $POCl_3$  в расплаве варьировали временем дополнительного окисления. Как показали полученные данные, продукт синтезированный из  $POCl_3$  и  $KCl$  без продувки, содержит максимальное количество  $POCl_3$  и полностью водорастворим. После продувки расплава воздухом содержание  $POCl_3$  падает до нуля (рис.3, крив.1), содержание водорастворимой  $P_2O_5$  при этом также резко уменьшается.

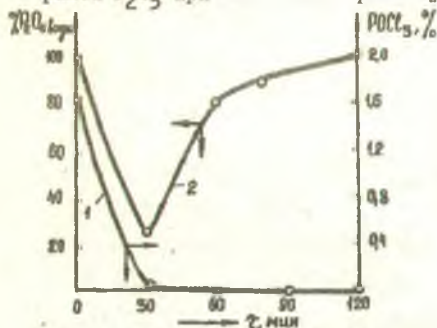


Рис.3. Зависимость содержания в расплаве  $POCl_3$  (1) и  $P_2O_5$  водн. (2) в зависимости от времени дополнительного окисления.

Следовательно, растворимость получаемого  $(KPO_3)_n$  (рис.3, крив.2) находится в прямой зависимости от содержания  $POCl_3$ , что уже было обнаружено при изучении взаимодействия  $POCl_3$  с  $(KPO_3)_n$ .

Обращает на себя внимание тот факт, что растворимость  $(KPO_3)_n$  вновь возрастает при дальнейшей продувке расплава воздухом уже в отсутствие  $POCl_3$  (рис.3, крив.2). В продукте, полученном на этой стадии продувки, обнаружен пирофосфат калия, образование которого возможно по реакции (I4). Последний, как известно из литературных данных, является модификатором  $(KPO_3)_n$ , способствующим повышению растворимости его.

Таким образом, свойства полифосфата калия, образующегося при окислении  $\text{POCl}_3$  в расплаве  $\text{KCl}$ , обусловлены взаимодействием  $\text{POCl}_3$  с  $(\text{KPO}_3)_n$  с одной стороны и образованием пирофосфата калия с другой.

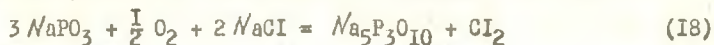
Учет влияния указанных факторов позволяет получать продукт с заданными свойствами. Стекловидный, хорошо растворимый  $(\text{KPO}_3)_n$ , но содержащий определенное количество хлор-иона, можно получить из расплава сразу после прекращения подачи в него  $\text{POCl}_3$ . Кристаллический  $(\text{KPO}_3)_n$ , содержащий лишь следы хлор-иона, может быть получен после дополнительного окисления. Образование пирофосфата калия возможно лишь при наличии избытка  $\text{KCl}$  и кислорода.

Получение полифосфатов натрия окислением  
 $\text{POCl}_3$  в расплаве  $\text{NaCl}$

В настоящее время получение полифосфатов натрия связано с расходом таких реагентов как термическая фосфорная кислота и вода. Представляет интерес способ получения полифосфата натрия из  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{O}_2$ . На основании данных термодинамического анализа и проведенных экспериментальных данных было показано, что химизм взаимодействия  $\text{POCl}_3$  с кислородом в расплаве  $\text{NaCl}$  происходит с образованием полифосфата натрия по реакции:  $\text{POCl}_3 + \text{O}_2 + \text{NaCl} = \text{NaPO}_3 + 2\text{Cl}_2$  (19)

Изучение зависимости степени окисления  $\text{POCl}_3$  в расплаве  $\text{NaCl}$  от температуры и концентрации исходных веществ показало, что условия протекания реакции (19) аналогичны окислению  $\text{POCl}_3$  в солевом расплаве  $\text{KCl}$ . Исследование состава и строения продуктов, образующихся в процессе дополнительного окисления, показало, что в расплаве  $\text{NaCl}$  более ярко выражены вторичные реакции, т.е. взаимодействие образующегося полифосфата натрия с  $\text{NaCl}$  и кислородом, аналогично реакции (14). Кроме того показано, что пирофосфат натрия также обладает высокой реакционной способностью и при взаимодействии с  $\text{NaCl}$  или  $(\text{NaPO}_3)$  образует

триполифосфат натрия в форме П. Схематически образование триполифосфата натрия в этих условиях можно представить следующей схемой:



или



Идентификацию продуктов, образующихся в процессе дополнительного окисления, производили с помощью ИК-спектров.

### ВЫВОДЫ

1. С целью разработки новой технологии получения  $\text{P}_2\text{O}_5$  и полифосфатов натрия и калия изучены процессы взаимодействия хлоридов фосфора с кислородом в газовой фазе и в среде расплавленных хлористых солей.

2. Выполнен термодинамический анализ реакции оксо- и пентахлорида фосфора с кислородом в газовой фазе и в среде солевых расплавов в температурном интервале 25-1100°C и показано, что в исследуемом интервале температур равновесная степень превращения хлоридов фосфора близка к 100%.

3. Изучена зависимость степени превращения оксохлорида фосфора от температуры, мольного соотношения  $\text{POCl}_3:\text{O}_2$  и времени пребывания компонентов в реакционной зоне. Показано, что оптимальные условия окисления  $\text{POCl}_3$  лежат в интервале температур 900-1000°C, мольных соотношений  $\text{POCl}_3:\text{O}_2 = 1:0,8 + 1,0$ , времени контактирования 30-50 секунд. Степень превращения в этих условиях достигает 95-97%.

4. Изучена кинетика реакции  $\text{POCl}_3$  с кислородом в газовой фазе при 800 и 900°C и получено следующее кинетическое уравнение:

$$-\frac{dC_{\text{POCl}_3}}{dt} = k C_{\text{POCl}_3} \cdot C_{\text{O}_2}^{0,2}$$

Энергия активации процесса составляет  $31 \pm 7$  ккал/моль. Высказано предположение о механизме процесса.

5. Показано, что взаимодействие пентахлорида фосфора с кислородом в газовой фазе, вероятно, протекает через стадию диссоциации  $\text{PCl}_5$  и

последующего окисления продуктов диссоциации до  $P_2O_5$ . Найдены оптимальные условия процесса: температура 950-1000°C, молярное соотношение  $POCl_3:O_2 = 1:1,25 + 1,45$ , время контактирования не менее 130 секунд. Степень превращения в этих условиях составляет 96-98 %.

6. Изучен химизм взаимодействия  $POCl_3$  с кислородом в расплаве хлористого калия и показано, что основными продуктами реакции являются полифосфат калия и хлор. Образование полифосфата калия протекает через стадию растворения  $POCl_3$  в хлоридно-фосфатном расплаве.

7. Исследование взаимодействия  $POCl_3$  с хлористым калием, проведенное при температуре 900°C в инертной атмосфере, показало, что растворение  $POCl_3$  в солевом расплаве  $KCl$  имеет характер химического взаимодействия.

8. Изучено взаимодействие  $POCl_3$  с кристаллическим полифосфатом калия (соль Курроля) в интервале 100-1000°C термографическим методом и методом изотермического насыщения. Показано, что взаимодействие между  $POCl_3$  и  $(KPO_3)_n$  начинается при температуре около 200°C и сопровождается деполимеризацией длинных полифосфатных цепей соли Курроля. Кристаллическая соль Курроля при этом превращается в стекловидный продукт предполагаемого хлоридно-фосфатного состава.

9. Изучена зависимость степени превращения  $POCl_3$  в  $(KPO_3)_n$  от температуры, мольного соотношения  $O_2/POCl_3$ , состава расплава, глубины барботажа, интенсивности окисления. Степень превращения, равная 96-98%, достигается при температурах 950-1000°C, мольном соотношении  $POCl_3:O_2 = 1:1,2$ , глубине барботажа не менее 6 см, интенсивности окисления  $POCl_3$  0,36 г/см<sup>3</sup> час. С увеличением в исходной смеси содержания  $(KPO_3)_n$  степень превращения  $POCl_3$  уменьшается.

10. Химическими и физико-химическими методами изучены состав, строение и свойства  $(KPO_3)_n$  и показано, что он может быть получен либо в стекловидной форме, хорошо растворимой в воде, либо в кристаллической,

трудно растворимой. Найдены закономерности, позволяющие управлять строением и свойствами получаемого продукта.

11. Исследование окисления  $\text{POCl}_3$  в расплаве  $\text{NaCl}$  показало, что продуктом данного взаимодействия является полифосфат натрия типа соли Грэма. Определены оптимальные условия получения полифосфата натрия из  $\text{POCl}_3$ . В основном они аналогичны условиям получения  $(\text{KPO}_3)_n$ .

12. На основании лабораторных данных предложены принципиальные технологические схемы получения  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $(\text{KPO}_3)_n$ . Расчетная себестоимость 1 т  $(\text{KPO}_3)_n$  составляет 107 руб., а 1 т  $\text{P}_2\text{O}_5$  - около 500 руб.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах

1. В.В.Печковский, Н.И.Воробьев, Г.В.Пташкова. Авт.свид.СССР №266745 от 7.10.1968.
2. В.В.Печковский, А.И.Тетеревков, Н.И.Воробьев, Н.В.Борисова, Г.В.Пташкова. Авт.свид.СССР № 262871 от 8.07.1968.
3. Н.И.Воробьев, В.В.Печковский, Г.В.Пташкова. Взаимодействие в газовой фазе оксихлорида фосфора с кислородом. ЖПХ, 44, 1445 (1971).
4. Н.И.Воробьев, В.В.Печковский, Г.В.Пташкова. Взаимодействие  $\text{POCl}_3$  с  $\text{O}_2$  в расплаве хлористого натрия. Материалы научно-технической конференции по проблемам фосфора и его производных. ЛЕНИИГИПРОХИМ, Л, 1970, стр.129.
5. Н.И.Воробьев, В.В.Печковский, Г.В.Пташкова. О продуктах взаимодействия  $\text{POCl}_3$  с кислородом в расплаве хлористого натрия. Материалы научно-технической конференции по проблемам фосфора и его производных. ЛЕНИИГИПРОХИМ. Л, 1970, стр.140.
6. Н.И.Воробьев, В.В.Печковский, Г.В.Пташкова. Взаимодействие оксихлорида фосфора с кислородом в расплаве хлористого калия. Сб.статей под ред. М.Е.Позина. "Исследования в области неорганической техно-

логии". Изд. "Наука", Л, 1972, стр. 154.

7. Н.И.Воробьев, В.В.Печковский, Г.В.Пташкова. Взаимодействие оксихлорида фосфора с кислородом в расплавах хлоридов щелочных металлов. Тезисы УП Всесоюзной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений. Минск, 1970, стр.

8. Н.И.Воробьев, В.В.Печковский, Г.В.Пташкова. Исследование свойств конденсированных фосфатов полученных из хлоридов фосфора. Тезисы 3-го Всесоюзного совещания по фосфатам. Рига. "Зинатне" 1971, стр. 124.

9. Н.И.Воробьев, В.В.Печковский, Г.В.Пташкова, И.М.Мионович, С.А. Лаппо. Получение полифосфатов щелочно-земельных металлов путем окисления хлоридов фосфора в расплавах хлоридов некоторых металлов. Тезисы УШ Всесоюзной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений. Одесса, 1972, стр. 4.

Материалы диссертации были доложены:

1. На УП Всесоюзной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений. Минск, 1970.

2. На 3-м Всесоюзном совещании по фосфатам. Рига, 1971.

3. На УШ Всесоюзной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений. Одесса, 1972.

4. На научно-технических конференциях Белорусского технологического института им.С.М.Кирова в апреле 1969 и 1970 г г.



---

АТ 19033.Зак.522.Тир.120 экз.Объём I п.л. Подписано к печати 12.10.72 г. БТИ им. С.М. Кирова, Ф.Минск, ул.Свердлова, 13.