

№ 5, 1980 г.

УДК 546.284'161 : 546.41'185

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ SiF_4 И HF С ОКСИДОМ И ФОСФАТАМИ КАЛЬЦИЯ

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

Исследование химизма взаимодействия SiF_4 и HF с оксидом и фосфатами кальция важно для понимания некоторых сторон процесса высокотемпературной переработки природных фосфатов. В литературе [1-3] опубликованы результаты изучения взаимодействия SiF_4 с некоторыми оксидами (CuO , PbO , B_2O_3 , Al_2O_3 , ThO_2 и др.) и солями (карбонатами, силикатами, хлоридами). Авторы работы [1] указывают, что при избыточном давлении $(4-5) \cdot 10^4$ Па и температуре выше 400° SiF_4 с оксидами меди, свинца и бора образует соединения фторсиликоксанов. Четко установить образование фторсиликоксанов при взаимодействии SiF_4 с Al_2O_3 авторам работы [1] не удалось. Силикаты натрия с SiF_4 также образуют фторсиликоксаны. Основными продуктами взаимодействия CaCO_3 с SiF_4 , по литературным данным [1], являются CaF_2 и SiO_2 .

Опубликована одна работа [4], согласно которой продуктами взаимодействия HF с $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ при температуре 900° являются апатит и P_2O_5 . Других работ по изучению состава продуктов реакции HF с фосфатами в литературе не обнаружено.

Целью данной работы явилось исследование химизма и состава продуктов взаимодействия фосфатов кальция с SiF_4 и HF .

В качестве исходных веществ использовали синтезированные трикальцийфосфат (ТКФ), пирофосфат и метафосфат кальция, а также окись кальция марки х. ч. и газообразные SiF_4 и HF , полученные по известной методике [5].

Схема установки для проведения опытов представлена на рис. 1. Газообразный SiF_4 (или HF) из баллона 1 через реометр 2 поступал в смеситель 3, куда подавали осушенный воздух или аргон. Содержание фтора в газовой смеси составляло 16 мг/л. Из смесителя газовую смесь направляли в реактор 4, где на платиновой сетке 5 находилась навеска фосфата кальция или CaO . Температуру в печи 6 измеряли термопарой 7, которая располагалась у стенки реактора. Расход газа измеряли реометром 8 и поддерживали равным 0.5 л/мин.

Газообразные продукты взаимодействия фосфатов кальция или CaO с HF и SiF_4 отбирали в предварительно вакуумированную газовую кювету, а затем анализировали с помощью метода ИК-спектроскопии. Опыты проводили в интервале температур $500-1100^\circ$.

Согласно полученным данным, взаимодействие SiF_4 с CaO протекает с заметной скоростью начиная с температуры 500° , с метафосфатом кальция — с 800° , а с пирофосфатом кальция и ТКФ — выше 1000° . При взаимодействии CaO с SiF_4 в интервале температур $500-700^\circ$, по данным рентгенофазового анализа, образуется CaF_2 . Химическим анализом в составе твердых продуктов реакции обнаруживается также SiO_2 . Повышение температуры до 900° приводит к появлению в составе продуктов реакции наряду с CaF_2 и SiO_2 новой кристаллической фазы, которая, по данным рентгенофазового анализа [6], представляет собой соединение $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaF}_2$. ИК-спек-

троскопическое исследование твердых продуктов, полученных при взаимодействии SiF_4 с CaO при 900° , позволило в их ИК-спектрах поглощения (рис. 2, кривая 1) выделить частоты 417, 442, 482, 519, 542, 857, 992 (пл), 962, 1040, 1080, 1100, 1110, 1255 см^{-1} , которые характеризуют указанное соединение.

Дальнейшее повышение температуры до 1100° при взаимодействии SiF_4 с CaO приводит к образованию CaF_2 и CaSiO_3 , которые четко регистрируются рентгенофазовым анализом. Образование CaSiO_3 подтверждают также данные ИК-спектроскопии: ИК-спектр поглощения твердого продукта, полученного взаимодействием SiF_4 с CaO в атмосфере воздуха (рис. 2, кривая 3), полностью соответствует $\beta\text{-CaSiO}_3$ [7].

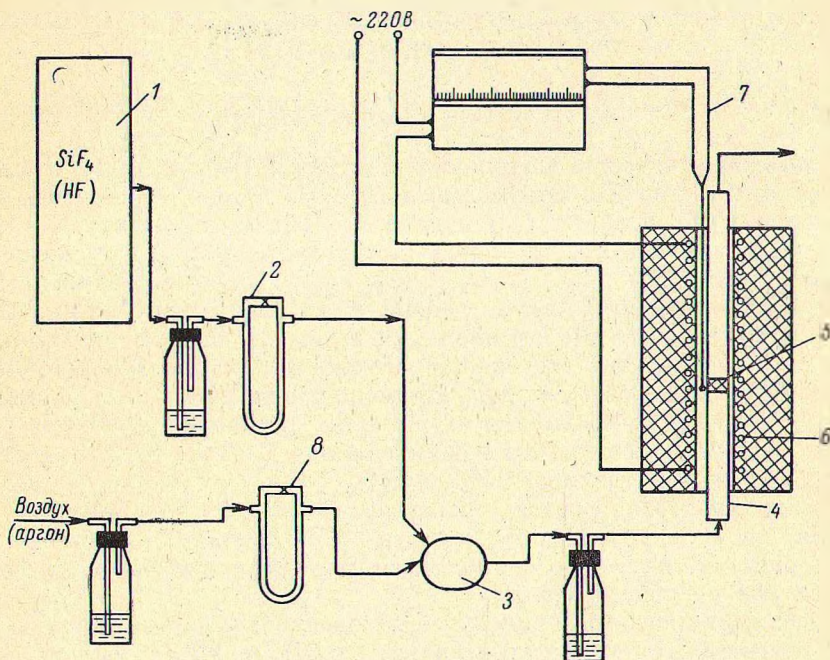
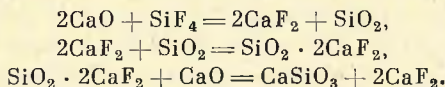


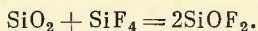
Рис. 1. Схема установки для изучения взаимодействия SiF_4 и HF с оксидом и фосфатами кальция.

1 — баллон; 2, 3 — реометр; 3 — смеситель; 4 — реактор; 5 — платиновая сетка; 6 — печь; 7 — термопара.

На основании экспериментальных данных взаимодействие SiF_4 с CaO в атмосфере воздуха можно описать следующими уравнениями:



Не исключено также взаимодействие SiF_4 с SiO_2 по уравнению



Это не противоречит литературным данным [1], где указывается, что продуктом взаимодействия SiF_4 и SiO_2 является фторсилоксан.

Из данных химического анализа (см. таблицу) видно, что в твердых продуктах, полученных при взаимодействии SiF_4 с CaO , содержание фтора почти в 3 раза больше, чем SiO_2 , если исходить из стехиометрии их в SiF_4 . Это косвенно подтверждает, что в газовую фазу переходит соединение кремния с фтором в соотношении, меньшем, чем в SiF_4 , т. е. это и может быть SiOF_2 .

Взаимодействие SiF_4 с CaO было изучено также в атмосфере аргона. В составе твердых продуктов, полученных при 900° как в атмосфере аргона, так и в атмосфере воздуха, по данным рентгенофазового анализа,

обнаруживаются $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaF}_2$ и CaF_2 . По данным ИК-спектроскопии (рис. 2, кривая 2), в составе продуктов, полученных в атмосфере аргона, SiO_2 присутствует в форме кварцита (дублет 787—800 см^{-1}). Соединение $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaF}_2$ обнаруживается также в составе образца и при температуре 1100°. ИК-спектр поглощения продукта взаимодействия SiF_4 с CaO в атмо-

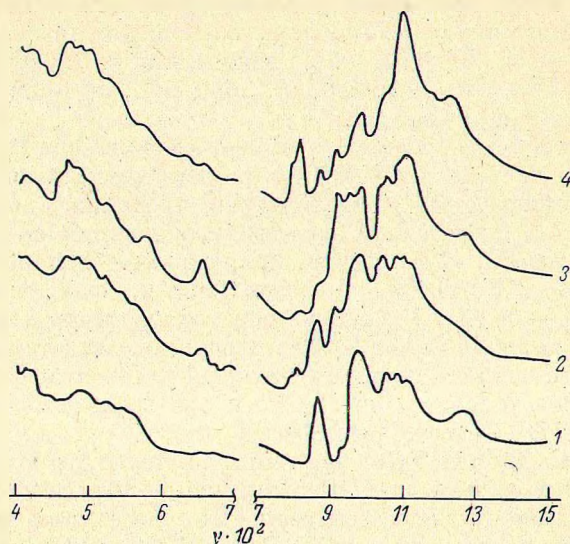


Рис. 2. ИК-спектры поглощения твердых продуктов взаимодействия SiF_4 с CaO в атмосфере воздуха (1, 3) и в атмосфере аргона (2 и 4) при температурах 900 (1, 2) и 1100° (3, 4).

ν — частота (см^{-1}).

сфере аргона при 1100° содержит все частоты, характерные для $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaF}_2$ (рис. 2, кривая 4). А так как в указанном образце по сравнению с образцом, полученным при 900°, содержание SiO_2 значительно выше, то и на ИК-спектре поглощения дублет 787—800 см^{-1} и частота 1080 см^{-1} имеют

Температура взаимодействия (°C)	Продолжительность (ч)	Содержание (%)		
		CaO	F	SiO ₂
500	0.5	Не определено	2.7	Не определено
700	0.5	81.9	11.7	5.3
900	0.5	79.3	15.0	5.7
	1	70.7	21.1	7.3
	3	64.1	28.3	7.6
1100	0.5	70.1	23.5	6.8

большую интенсивность, что, очевидно, связано с разложением $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaF}_2$ на SiO_2 и CaF_2 .

Продуктом взаимодействия HF с CaO в исследованном интервале температур является CaF_2 .

Фосфаты кальция с SiF_4 и HF взаимодействуют при более высоких температурах, чем с CaO . В газовой фазе при этом появляется POF_3 , а основность фосфата увеличивается. Так, на рентгенограммах продуктов взаимодействия SiF_4 и HF с метафосфатом кальция обнаруживаются рефлексы, которые относятся к $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, а при взаимодействии SiF_4 и HF с пирофосфатом кальция и ТКФ — к $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$. Эти результаты подтверждаются также данными восходящей бумажной хроматографии: на хроматограммах продуктов взаимодействия $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ с HF и SiF_4 появляется пироформа, а при взаимодействии $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ с HF и SiF_4 — ортоформа.

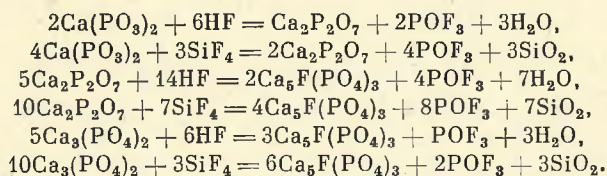
По данным химического анализа и ИК-спектроскопии, продуктом взаимодействия фосфатов кальция с SiF_4 является также SiO_2 . Это подтверждают ИК-спектры поглощения продуктов взаимодействия ТКФ с SiF_4 , полученных при 1100° : в ИК-спектре появляется полоса поглощения небольшой интенсивности при 800 см^{-1} , которая характеризует SiO_2 .

Образование POF_3 при взаимодействии фосфатов кальция с SiF_4 и HF отчетливо регистрируют ИК-спектры поглощения газовой фазы, отображенной в кювету во время опытов. В спектре присутствуют частоты 1430, 1418, 1405, 1000, 885, 870, 860, 480, 472, 460 см^{-1} , которые являются характеристичными для POF_3 [8].

Согласно данным химического анализа, содержание P_2O_5 в твердых продуктах взаимодействия SiF_4 и HF с метафосфатом кальция уменьшается с повышением температуры и увеличением продолжительности взаимодействия. Так, если в исходном метафосфате кальция содержание P_2O_5 составляло 71.7 мас.%, то в образце, полученном взаимодействием метафосфата кальция с HF при 900° в течение 0.5 ч, оно уменьшилось до 70.2%, а через 3 ч — до 62.1%. Степень перехода фосфора в газовую фазу соответственно составила 5.6 и 13.4%. При взаимодействии SiF_4 с метафосфатом кальция степень перехода фосфора в газовую фазу несколько ниже и при тех же условиях опыта, что и при взаимодействии с HF , составила 5.1 и 11% соответственно.

SiF_4 и HF с $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и ТКФ даже при температуре 1100° взаимодействуют в значительно меньшей степени, чем с метафосфатом кальция. В свою очередь степень взаимодействия HF с фосфатами кальция выше, чем SiF_4 . Так, при взаимодействии $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и ТКФ с SiF_4 при 1100° образуются только следы POF_3 , которые на ИК-спектрах поглощения газовой фазы регистрируются в виде характерных частот малой интенсивности. При проведении опытов в тех же условиях с HF ИК-спектры поглощения газовой фазы регистрируют частоты POF_3 , которые имеют среднюю интенсивность.

На основании полученных экспериментальных данных взаимодействие фосфатов кальция с HF и SiF_4 можно представить следующими суммарными уравнениями:



Результаты опытов по исследованию взаимодействия фосфатов кальция с HF и SiF_4 , проведенные в газовых смесях, содержащих воздух или аргон, идентичны.

Полученные нами результаты не согласуются с литературными данными [4], где указано, что газообразным продуктом реакции $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ с HF является P_2O_5 . В настоящей работе экспериментально установлено, что при взаимодействии пирофосфата кальция с HF в газовую фазу выделяется POF_3 . Следует подчеркнуть, что при нагревании пирофосфата и ТКФ до 1100° , а метафосфата кальция без подачи фторсодержащих газов выделения фосфора в газовую фазу не наблюдается. При пропускании HF и SiF_4 в тех же условиях происходит фторирование фосфатов кальция с выделением в газовую фазу фосфора в виде POF_3 .

Выводы

1. Установлено, что продуктами взаимодействия SiF_4 с CaO при нагревании их до 1100° в атмосфере воздуха являются CaSiO_3 , CaF_2 и SiO_2 . Промежуточным соединением указанного взаимодействия при 900° является $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaF}_2$.

В атмосфере аргона продуктами взаимодействия SiF_4 с CaO в интервале температур 900—1100° является CaF_2 , SiO_2 и $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaF}_2$.

2. Взаимодействие фосфатов кальция с HF и SiF_4 сопровождается выделением в газовую фазу POF_3 и увеличением основности исходного фосфата.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] J. Goubeau, H. Grosse-Ruyken, Z. anorg. allg. Ch., 264, 230 (1951). — [2] В. И. Сонин, О. Г. Поляченко, Изв. АН СССР, Неорг. матер., 9, 1420 (1973). — [3] Н. П. Галкин, В. А. Майоров, Ю. А. Макаренко, В. П. Машпирев. Тезисы докладов на V Всесоюзном симпозиуме по химии неорганических фторидов. Изд. «Наука», Днепропетровск, 83 (1978). — [4] J. G. Rabaint, G. R. Gilloly, J. Electrochem. Soc., 112, 5, 489 (1965). — [5] И. Г. Рысс. Химия фтора и его неорганических соединений. Госхимиздат, М., 101, 307 (1956). — [6] L. Hillert, Acta Chem. Scand., 20, 2, 290 (1966). — [7] А. И. Лазарев. Колебательные спектры и строение силикатов. Изд. «Наука», Л., 143 (1968). — [8] H. Selig, H. H. Claassen, J. Chem. Phys., 44, 4, 1404 (1966).

Поступило в Редакцию
8 декабря 1978 г.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

№ 5, 1980 г.

УДК 546.33'621'161

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ НАТРИЕВОГО КРИОЛИТА ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Р. Ю. Зинюк, Б. Д. Гуллер, С. Х. Загидуллин, М. А. Шапкин,
А. И. Самойлова

Натриевый криолит — один из важнейших компонентов расплавов при электротермическом способе производства алюминия — получают в настоящее время так называемыми щелочными или кислотными методами [1-4]. Значения показателя pH жидкой фазы суспензий при щелочном ($\text{pH} > 8$) и кислотном ($\text{pH} < 6$) методах осаждения натриевого криолита предопределяются как химическим составом исходных соединений фтора и алюминия, так и специально вводимыми на этой стадии веществами. При кристаллизации криолита из щелочных растворов (особенно в узком диапазоне величин $\text{pH} = 9.8-10.2$) образуется продукт с высоким (2.7—2.8) модулем (мольным отношением $\text{NaF} : \text{AlF}_3$) и хорошими фильтрующими свойствами. В отличие от этого при осаждении из кислых растворов получают криолит с модулем 1.5—1.6 и со значительно худшими фильтрующими свойствами. Между тем в силу специфичности сырьевой базы — применения фтористых газов туковой промышленности — кислотный метод становится преобладающим.

В литературе мало физико-химических данных, объясняющих отмеченные выше особенности кристаллизации криолита в относительно кислых ($\text{pH} = 3-6$) растворах; не имеется сведений о путях увеличения криолитового модуля (свыше 1.6—1.8) и улучшения фильтрующих свойств осадка, а следовательно, и снижения содержания примесей в промышленном продукте.

Ниже представлены результаты исследования влияния добавок серной кислоты на растворимость натриевых и алюминиевых соединений, а также на активность фтористого водорода в системах, образующихся в процессе получения криолита кислотным методом при смешении растворов фторидов натрия и алюминия.