

В ы в о д ы

1. Измерены скорости тепловыделения при термическом распаде расплава технической АС, систем $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—H}_2\text{O—HNO}_3$, $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—H}_2\text{O—H}_2\text{SO}_4$.

2. Получены аналитические зависимости скорости тепловыделения от состава системы, которые могут быть использованы для оценки возможности теплового самовоспламенения расплавов АС.

Л И Т Е Р А Т У Р А

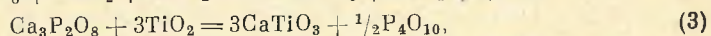
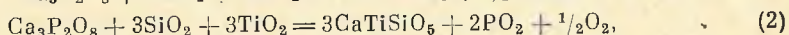
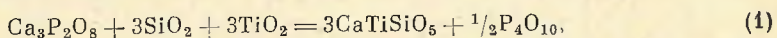
[1] *Технология аммиачной селитры.* / Под. ред. В. М. Олевского. М.: Химия, 1978, с. 50—147. — [2] *Розман Б. Ю.* О термической стойкости аммиачной селитры. М.: Изд-во ЛИИЖТ, 1957, с. 1—119. — [3] *Robertson P. I.* — J. Soc. Chem. Ind., 1948, vol. 67, p. 221—225. — [4] *Rosser W. A., Inami S. H., Wise H.* — J. Phys. Chem., 1963, vol. 67, p. 1753—1757. — [5] *Гальперин Л. Н., Колесов Ю. Р., Машкинов Л. Б., Герцнер Ю. Я.* — В кн.: Шестая всесоюзная конференция по калориметрии. Тбилиси: Мецниереба, 1973, с. 539—543. — [6] *Манелис Г. Б., Рубцов Ю. И., Раевский А. В.* — Физ. горения и взрыва, 1970, т. 6, № 1, с. 3—11. — [7] *Добылин С. Л., Смирнов В. М.* — ЖПХ, 1963, т. 36, вып. 1, с. 215—218. — [8] *Семенов Н. Н.* — ЖРФХО, 1928, т. 60, № 3, с. 247—250. — [9] *Барзкий В. В., Мержанов А. Г.* — ДАН СССР, 1963, т. 120, № 6, с. 1271—1273. — [10] *Абрамов В. Г., Мержанов А. Г.* — ТОХТ, 1975, т. 9, № 6, с. 863—869.

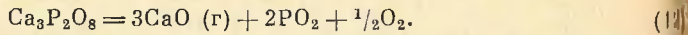
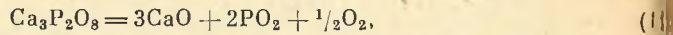
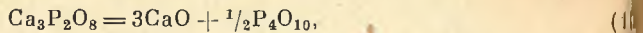
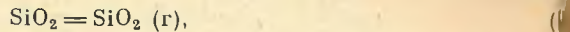
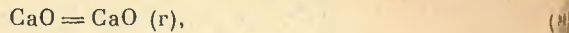
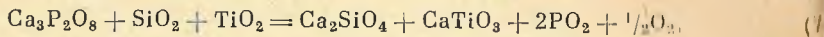
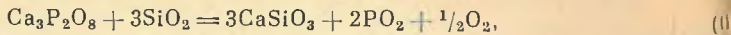
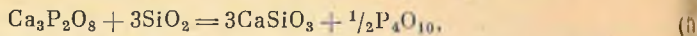
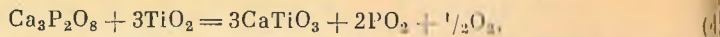
Поступило в Редакцию
4 октября 1982 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8\text{—SiO}_2\text{—TiO}_2$

М. Т. Соколов, Е. Д. Дзюба, В. В. Печковский, В. В. Шепелева

Изучение поведения при нагревании $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ в присутствии различных оксидов металлов важно как для дальнейшего совершенствования электро-термического способа получения элементарного фосфора, так и для разработки новых способов переработки природных фосфатов, основанных, в частности, на диссоциации фосфатной составляющей. Исследованию термической диссоциации $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ посвящено немало работ [1—4]. Однако реализации названного способа в промышленном масштабе препятствует либо высокая энергоемкость исследованных плазмохимических вариантов процесса [5], либо необходимость использования глубокого вакуума [4]. Обусловлено это тем, что давление оксидов фосфора над расплавом $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ даже в присутствии кремнезема вплоть до температур 1773—1923 К мало и, чтобы достичь приемлемого выхода продукта (P_4O_{10}), приходится либо снижать давление в реакционной зоне до $1.33 \cdot 10^{-2}$ Па [4], либо повышать температуру до 3500 К [6]. Облегчить проведение данного процесса можно, изменяя состав исходной шихты, состоящей из $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ и SiO_2 , дополнительным введением добавок, способствующих увеличению скорости термической диссоциации трикальцийфосфата. В данной работе в качестве такой добавки использовали диоксид титана. Экспериментальному исследованию предшествовал термодинамический анализ, проведенный для следующих реакций:





Данные для расчета взяты из литературы [7, 8]. Из приведенных на рис. 1 зависимостей энергии Гиббса от температуры следует, что термодинамически наиболее вероятна реакция (1), т. е. реакция, сопровождающаяся удалением в газовую фазу P_4O_{10} и образованием титаносиликата кальция. Исходя только из термодинамического анализа можно сделать

предварительный вывод, что введением в систему $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8\text{—SiO}_2$ диоксида титана можно снизить температуру начала диссоциации трикальцийфосфата.

Экспериментальное изучение взаимодействия в системе $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8\text{—SiO}_2\text{—TiO}_2$ осуществляли в интервале температур 1673—1973 К в зависимости от соотношения компонентов в системе. Состав исследуемых смесей представлен в таблице.

Выбор указанных составов обусловлен следующим: 1) соотношению компонентов в смеси № 1 соответствует стехиометрическому, которое необходимо при полном протекании реакции с образованием CaTiSiO_5 ; 2) в смеси № 2 соотношение компонентов рассчитано на образование соединения CaTiO_3 ; 3) смесь № 3 содержит только $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$

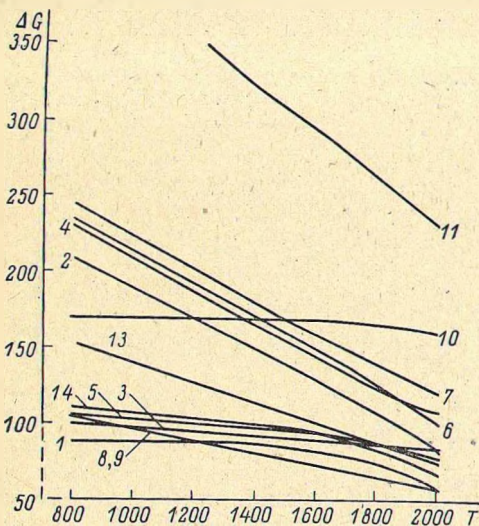


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса ΔG (ккал/моль) от температуры T (К) для реакций (1)–(14).

и SiO_2 в соотношении 1 : 3, которая изучалась неоднократно [2, 7], однако, учитывая, что условия ранее проведенных исследований могли несколько отличаться от условий данной серии опытов, результаты термической диссоциации при нагревании смеси № 3 служили в настоящей работе для сравнения; 4) выбор составов № 4 и 5 (10 и 5 мас% TiO_2) связан с определением нижнего предела массового содержания TiO_2 в смеси $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ и SiO_2 (1 : 3), при котором диоксид титана еще оказывает заметное влияние на процесс термической диссоциации $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ в смеси с кремнеземом.

Для составления исходных смесей использовали синтезированный по известной методике [9] трикальцийфосфат и реактивные SiO_2 и TiO_2 (рутил) квалификации ч. д. а., которые перед смешением предварительно прокачивали при температуре 1173 К в течение 2 ч. Взаимодействие между компонентами изучали следующим образом: навеску исходной смеси (~1.3 г) в тигле из молибдена помещали в высокотемпературную печь [10], рабочее пространство которой вакуумировали до остаточного давления 13—16 Па и со скоростью 16 град/мин нагревали до заданной температуры. При этой температуре образец выдерживали определенное время, затем печь быстро охлаждали (~400 град/мин) и полученный спек или расплав

Состав исходных смесей

№ смеси	Содержание (мас%/о)				Мольное соотношение $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 : \text{SiO}_2 : \text{TiO}_2$
	CaO	P_2O_5	SiO_2	TiO_2	
1	23.02	19.46	24.65	32.87	1 : 3 : 3
2	30.55	25.83	0.00	43.62	1 : 0 : 3
3	34.29	28.99	36.72	0.00	1 : 3 : 0
4	30.86	26.09	33.05	10.00	1 : 3 : 0.9
5	32.58	27.54	34.88	5.00	1 : 3 : 0.45

после охлаждения подвергали анализу, используя химический и физико-химические методы.

Перевод образца в раствор при химическом анализе осуществляли сплавлением его в платиновом тигле со смесью Na_2CO_3 , K_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, взятых в соотношении 1 : 1 : 1.

Содержание CaO, P_2O_5 , SiO_2 и TiO_2 определяли по известным методикам [11, 12]. Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновской уста-

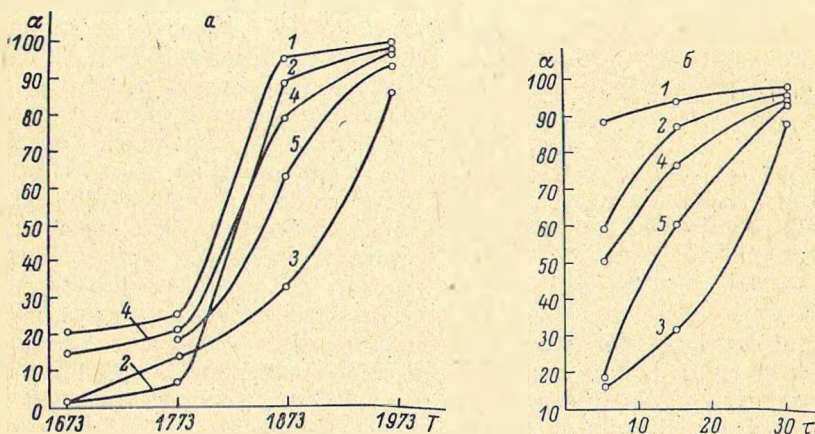


Рис. 2. Зависимость степени удаления P_2O_5 в газовую фазу α (%) от температуры нагрева T (К) (а) и продолжительности термообработки τ (мин) (б) для смесей № 1—5.

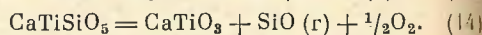
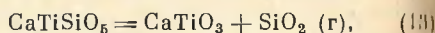
Легенда: а — продолжительность термообработки 15 мин, б — температура термообработки 1873 К.

новке Дрон-0.5 с использованием медного источника излучения. Запись ИК спектров поглощения производили на спектрофотометре «Spesord 75 JR», применяя методику прессования исследуемых веществ в бромистом калии.

Зависимости степени перехода P_2O_5 , CaO и SiO_2 в газовую фазу от температуры и продолжительности термообработки исследуемых смесей представлены на рис. 2, 3. Как свидетельствуют полученные результаты (рис. 2, а), степень диссоциации $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ при нагревании исходных смесей различного состава до температуры 1773 К в течение 15 мин мала и степень удаления P_2O_5 в газовую фазу в этих условиях составляет 5—29% в зависимости от состава смеси. С повышением температуры степень удаления P_2O_5 в газовую фазу резко возрастает и при температуре 1873 К достигает для смеси № 1 (см. таблицу) 94%, смеси № 2 — 87% и смеси № 4 — 77% (рис. 2, а). Удаление P_2O_5 в газовую фазу из смесей № 3 и 5 заметно ниже и составляет 32.5 и ~61% соответственно. Увеличение продолжительности термообработки образцов с 15 до 30 мин при температуре 1873 К приводит к повышению степени удаления P_2O_5 в газовую фазу из всех смесей до 88—98% (рис. 2, б).

Согласно экспериментальным данным, состав продуктов, полученный после термообработки, зависит от состава исходной смеси, температуры и продолжительности нагрева образца. Так, в смеси № 1, состоящей из $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, SiO_2 и TiO_2 в соотношении 1 : 3 : 3, взаимодействие между указанными компонентами в интервале температур 1673—1873 К протекает с образованием CaTiSiO_5 , присутствие которого подтверждено рентгенофазовым анализом. С увеличением температуры и продолжительности взаимодействия на рентгенограммах образцов рефлексы, характерные для титаносиликата кальция, постепенно исчезают и преобладающей фазой продуктов термообработки смеси

№ 1 при температуре 1873—1973 К становится CaTiO_3 . Его образование происходит в результате разложения CaTiSiO_5 , которое можно представить, очевидно, уравнениями



Подтверждением того, что CaTiSiO_5 разлагается по указанным реакциям, является также то, что при нагревании смеси № 1 в интервале температур 1873—1973 К резко увеличивается степень удаления SiO_2 в газовую фазу (рис. 3, кривая 1').

В продуктах термообработки смеси № 2, содержащей $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ и TiO_2 в соотношении 1 : 3, в отсутствие SiO_2 метатитанат кальция обнаруживается уже при 1673 К и взаимодействием в указанной системе, очевидно, достаточно хорошо описывается уравнениями (3) и (4).

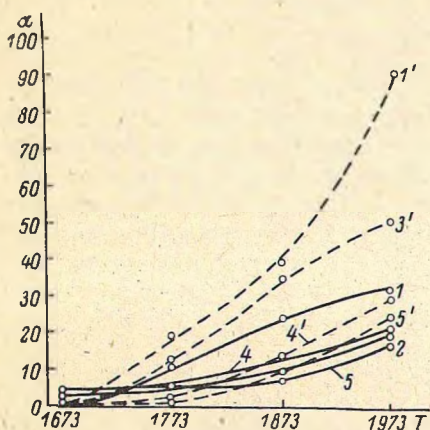


Рис. 3. Зависимость степени удаления α (%) в газовую фазу CaO (1, 2, 4, 5) и SiO_2 (1', 3', 4', 5') от температуры T (К) смесей № 1—5.

Продолжительность термообработки 15 мин.

Кроме того, следует отметить, что при нагревании смеси № 2 до указанной температуры появляется расплав, в то время как смеси, содержащие SiO_2 , плавятся при более высоких температурах: оплавление смеси № 1 наблюдается при 1773 К, а смеси № 3—5 плавятся при 1873 К, т. е. введение в шихту диоксида титана снижает температуру образования расплава, а, по литературным данным [13], в присутствии TiO_2 снижается также его вязкость. Этим, по-видимому, и объясняется высокая степень удаления P_2O_5 в газовую фазу из смеси № 2 в области температур 1873—1983 К, однако она несколько ниже, чем для смеси № 1 (рис. 2, а, кривые 1 и 2). Полученные данные хорошо согласуются с термодинамическими расчетами (рис. 1, кривые 1 и 3).

Взаимодействие между компонентами смеси № 3 ($\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ и SiO_2 , соотношение 1 : 3), по данным ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа, начинается при более высокой температуре, чем для смесей, в состав которых входит диоксид титана, и степень удаления P_2O_5 в газовую фазу при этом значительно ниже (рис. 2, а). Твердые продукты взаимодействия системы $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ — SiO_2 , образующиеся при нагревании образца в интервале температур 1773—1973 К, имеют слабо выраженную кристалличность. Рефлексы на рентгенограммах образцов характеризуют наличие в их составе Ca_2SiO_4 и CaSiO_3 , что согласуется с литературными данными [14], где указывается, что в расплаве системы CaO — SiO_2 — P_2O_5 кремнезем существует в виде двух анионов SiO_4^{4-} и $\text{Si}_3\text{O}_8^{6-}$; более активной является форма $\text{Si}_3\text{O}_8^{6-}$.

Данные рис. 3 (кривая 3') показывают, что с повышением температуры растет и степень удаления SiO_2 в газовую фазу из смеси № 3, которая при 1973 К достигает 50%. Однако это ниже, чем для смеси № 1, где степень удаления SiO_2 при указанной температуре составляет свыше 90%. Указанное

различие обусловлено, по-видимому, тем, что при нагревании смеси № 1 в присутствии TiO_2 в качестве промежуточного соединения образуется $CaTiSiO_5$, который затем разлагается до $CaTiO_3$ с выделением в газовую фазу SiO_2 по реакциям (13) и (14). При нагревании смеси № 3 образуются силикаты кальция, а выделение SiO_2 в газовую фазу происходит по реакции (9) за счет свободного диоксида кремния, который не вступил в реакцию взаимодействия с $Ca_3P_2O_8$.

Кроме оксидов фосфора и кремния в газовую фазу переходит и некоторое количество CaO (рис. 3). Это, очевидно, связано с тем, что активность CaO в расплаве достаточно велика и становится возможной реакция (8).

Зависимость степени диссоциации $Ca_3P_2O_8$ от количества TiO_2 в системе $Ca_3P_2O_8-SiO_2-TiO_2$ изучали на смесях № 1, 4 и 5 (см. таблицу). Полученные результаты показывают, что с увеличением содержания TiO_2 в указанной системе повышается степень удаления P_2O_5 в газовую фазу (рис. 2, а, кривые 1, 4 и 5). В составе продуктов, полученных при термообработке смеси, содержащей небольшое количество TiO_2 (5%, смесь № 5), основной фазой является силикат кальция состава $CaSiO_3$ и в небольшом количестве присутствуют $CaTiO_3$ и Ca_2SiO_4 . В качестве промежуточного продукта в смеси № 5 при термообработке образуется, очевидно, и $CaTiSiO_5$, однако из-за малого содержания рентгенофазовым анализом он не обнаруживается. С повышением TiO_2 в смеси до 10% (смесь № 4) в продукте термообработки присутствует $CaTiSiO_5$, наряду с которым рентгенофазовым анализом регистрируются также $CaSiO_3$, Ca_2SiO_4 и $CaTiO_3$, т. е. в состав продуктов при термообработке смесей № 4 и 5 в интервале температур 1773—1973 К входят те же соединения, которые были обнаружены для смесей № 1 и 3.

Результаты по удалению P_2O_5 в газовую фазу из смесей, содержащих всего 5 и 10% TiO_2 и свыше 30% SiO_2 , ближе к данным, полученным для смеси № 1, где TiO_2 составляет около 33% по массе, а не к смеси № 3, не содержащей TiO_2 , в то время как по содержанию SiO_2 они близки. Несмотря на то, что количество TiO_2 в смеси № 4 (10% TiO_2) более чем в № 3 раза меньше, тем в смеси № 1, т. е. не соответствует соотношению компонентов, необходимому для образования $CaTiSiO_5$, степень удаления P_2O_5 в газовую фазу в интервале температур 1873—1973 К высокая (рис. 2, а, кривая 4). Это можно, вероятно, объяснить тем, что кроме частичного образования $CaTiSiO_5$ наличие в расплаве TiO_2 снижает его вязкость [13], что увеличивает подвижность структурных единиц расплава, упрощает условия их обмена и выделения оксидов фосфора в газовую фазу.

Таким образом, термодинамическим расчетом и экспериментальными исследованиями показано, что введение в исходную смесь, содержащую $Ca_3P_2O_8$ и SiO_2 , диоксида титана увеличивает скорость термической диссоциации трикальцийфосфата и степень удаления оксидов фосфора в газовую фазу. Разложение $Ca_3P_2O_8$ в присутствии SiO_2 и TiO_2 проходит через стадию образования $CaTiSiO_5$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Любан А. П. — *Металлург*, 1936, № 2, с. 54—72. — [2] Рабинович Ю. М. — *Тр. НИУИФ*, 1938, вып. 143, с. 11—19. — [3] Ершов В. А., Титов В. Г. — В кн.: *Тез. докл. IV Всес. конф. «Физико-химическое исследование фосфатов»*. Минск, 1976, с. 110. — [4] Вольфкович С. И., Азиев Р. Г. — *ДАН СССР*, 1965, т. 162, № 6, с. 1310—1313. — [5] Мосез А. Л., Бузов И. С. — *Хим. высоких энергий*, 1979, т. 13, № 3, с. 262—266. — [6] Мосез А. Л., Красовская Л. И., Бузов И. С. — *Хим. высоких энергий*, 1978, т. 12, № 6, с. 538—541. — [7] Киреев В. А. *Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций*. М.: Химия, 1975. 535 с. — [8] Рябин В. А., Остроумов М. А., Свист Т. Ф. *Термические свойства веществ*. Л.: Химия, 1977. 388 с. — [9] Вольфкович С. И., Илларионов В. В., Ремен Р. Е., Соклаков А. И. — *ЖПХ*, 1962, т. 35, № 6, с. 1165—1167. — [10] Соколов М. Т., Печковский В. В., Дзюба Е. Д. — *ВЛ*, 1979, т. 45, № 1, с. 43—44. — [11] Кельман Ф. И., Бруцкус Е. В., Ошерович Р. Х. *Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений*. М.: Химия, 1965. 392 с. — [12] Бусев А. И., Тилцова В. Г., Иванов В. М. *Руководство по аналитической химии редких элементов*. М.: Химия, 1973, с. 141—142. — [13] Гу-

ревич Б. И., Добрынина Н. Г., Дубровская Н. М., Стекольников В. В. Силикатные материалы из минерального сырья и отходов промышленности. Л.: Наука, 1982, с. 113—120. — [14] Петров В. Б., Кузнецова В. Л., Султанова И. Г. — В кн.: Тез. докл. V Всес. конф. «Физико-химическое исследование фосфатов». Л., 1981, с. 288—298.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило в Редакцию
8 февраля 1983 г.

УДК 546.171.1

ЖПХ, № 9, 1984 г.

ПОЛУЧЕНИЕ AlN ПИРОЛИЗОМ АММИАКАТОВ ХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ

В. И. Чукалин, В. Н. Троицкий, Е. П. Домашнева, С. В. Гуров,
Н. Е. Филатова

Аммиачные комплексы хлорида алюминия с общей формулой $AlCl_3 \cdot nNH_3$ ($n=1, 3, 5, 6$) вследствие относительной простоты их синтеза, возможности глубокой очистки, сравнительно низкой температуры пиролиза и наличия готовой связи Al—N часто используются для получения высококачественного AlN (в виде монокристаллов, эпитаксиальных слоев, поликристаллических покрытий и порошков) с максимальной комплексностью по элементам и с минимальным содержанием свободного алюминия [1-3]. В литературе [1-5] описан синтез нитрида алюминия в процессе термического разложения гекса- и моноаммиакатов хлорида алюминия. Большинство этих работ посвящено изучению морфологии и структуры получаемых осадков. Авторы некоторых публикаций [5] отмечают повышенный уровень примесного хлора (0.7—10 мас%) в пиролитическом AlN в тех случаях, когда уровень температур в зоне термораспада аммиаката не превышал 1100°. В настоящее время достаточно строго установлен весь спектр стабильных при обычных условиях аммиакатов хлорида алюминия [6], однако характер их термораспада, температурные границы стабильности и природа примесей в нитриде алюминия, получаемом при термическом разложении этих соединений, в полном объеме не изучены, хотя имеют принципиальное значение не только для выбора рациональных условий синтеза самих аммиакатов, но и для правильной организации процесса их термораспада при получении AlN с минимальным уровнем примесей.

Целью данной работы является выявление характера термораспада и температурных границ стабильности аммиакатов хлорида алюминия, а также изучение влияния условий термической обработки продуктов пиролиза моноаммиаката на состояние примесных хлора и кислорода в AlN.

В качестве объектов исследования были выбраны два граничных комплекса из ряда аммиакатов: гекса- и моноаммиакаты хлорида алюминия. Для приготовления гексааммиаката использовали «сухой» вариант процесса прямого взаимодействия хлорида алюминия ос. ч с аммиаком [6]. Моноаммиакат хлорида алюминия синтезировали сплавлением в вакуумированном кварцевом сосуде $AlCl_3 \cdot 6NH_3$ с $AlCl_3$, взятых в стехиометрическом соотношении, согласно брутто-реакции [7] $AlCl_3 \cdot 6NH_3 + 5AlCl_3 \rightarrow 6AlCl_3 \cdot NH_3$, с последующей вакуумной дистилляцией при 300°. По данным ДТА, полученный продукт плавился конгруэнтно при 125° и кипел