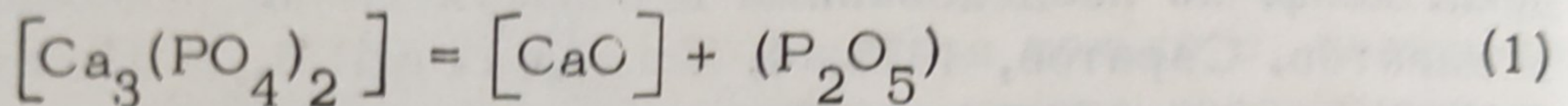


И.А. Ратьковский, Б.А. Бутылин, В.А. Ершов

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРОВОЙ ФАЗЫ, ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА С УГЛЕРОДОМ И КРЕМНЕЗЕМОМ

Известно [1], что давление пара, образующегося при термической диссоциации трикальцийфосфата (ТКФ), настолько мало, что зафиксировать экспериментально это явление достаточно трудно.

Исследования прямого процесса диссоциации ТКФ по схеме



при $T = 1550^\circ\text{C}$ в токе азота и атмосферного воздуха установили нереальность этого процесса. Однако уже в исследованиях [2--3] делается вывод о возможной термической диссоциации ТКФ в глубоком вакууме. При этом отмечается, что давление пара в системе ТКФ весьма незначительно. Согласно [4], процесс восстановления трикальцийфосфата углеродом имеет место. Однако отсутствие прямых экспериментальных доказательств пока не дает однозначного ответа на вопрос, является процесс восстановления твердофазной реакцией или имеет место газофазная реакция [5,6]. Исследованиями [1] было установлено, что скорость восстановления фосфатов ($T=1100\text{--}1300^\circ\text{C}$) значительно увеличивается при введении в шихту не кристаллического SiO_2 , а аморфного. Однако Н.Н. Постников [6] указывает, что в процессе восстановления необходим контакт между ТКФ и углеродом; при отсутствии контакта не наблюдалось процесса восстановления ($T=1400^\circ\text{C}$, вакуум 10^{-5} мм рт.ст.). Таким же образом доказывается наличие только твердофазной реакции в процессе восстановления ТКФ.

Для определения состава газовой фазы при повышенных температурах наиболее перспективным следует считать масс-спектрометрический метод, который в сочетании с методикой Кнудсена позволяет определить также и давление пара отдельных компонент.

Настоящий эксперимент осуществлялся на масс-спектрометре МИ-1305, реконструированном для проведения исследований в условиях, близких к термодинамическому равновесию (метод Кнудсена) [7-8]. Испарение ТКФ производилось из молибденовых эффузионных ячеек, имеющих вкладыши, выполненные из платины, окиси алюминия и графита с пироуглеродным покрытием.

В предварительных опытах все эффузионные ячейки калибровались. Расчеты показали, что суммарное отклонение в величинах давления насыщенного пара от табличных значений не превышало 20%.

Одновременно проводилась калибровка сдвоенной системы эффузионных камер. Различие в величине сигнала, соответствующего ионному току Ag^+ из обеих эффузионных камер не превышало 5--7% [9].

Исследование состава пара, образующегося при нагревании ТКФ в глубоком вакууме, осуществлялось в контейнерах, выполненных из окиси алюминия и молибдена. В масс-спектре пара при ионизирующем напряжении 70 эВ токе эмиссии 1 мА и средней температуре 1650°К были зарегистрированы ионные токи, соответствующие P^+ , PO^+ , PO_2^+ , в соотношении 16:100:20. Наблюдалась также незначительная степень регулировки заслонкой пика O_2^+ . Количественная интерпретация O_2^+ по отношению к PO^+ и PO_2^+ затруднена из-за значительного "фона" на $m/e=32$ (O_2^+). В опытах, когда использовалась молибденовая камера, в масс-спектре пара фиксировались также пики MoO^+ , MoO_2^+ , $Mo_2O_3^+$ и $Mo_2O_5^+$, что свидетельствует о восстановительном действии молибдена по отношению к ТКФ.

Из характера температурной зависимости ионных токов PO^+ и PO_2^+ , потенциалов появления и зависимости их во времени при постоянной температуре (полное изотермическое испаре-

Таблица 1. Результаты масс-спектрометрического исследования состава пара в системе ТКФ (нейтральные условия)

| Масс-спектр | | L_T ккал моль | Потенциал появления (эВ) | Состав пара | Коэффициент уравнения | | |
|-------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------------|----------------|--------------------------------|-------|--|
| ион | соотношение ионных токов | | | | $\lg P = A - B/T$ мм.рт.ст. | | |
| | | | | A | | B | |
| P^+ | 16 | - | - | | | | |
| PO^+ | 100 | 129,8±2,1 | 13,6±0,5 | | | | |
| PO_2^+ | 20 | 129,0±2,2 | 11,3±0,5 | (PO_2) | 14,159 | 28179 | |
| O_2^+ | - | | | (O_2) | - | - | |

ние), состав паровой фазы над твердым ТКФ был идентифицирован как (PO_2) и (O_2). Этот процесс аналогичен ранее изученному [10] (табл. 1).

В масс-спектре пара ТКФ, помещенного в графитный тигель с пироуглеродным покрытием, были зарегистрированы ионные токи, соответствующие P_1^+ , P_2^+ , P_3^+ , P_4^+ , PO^+ , в соотношении 0,1:1:0,05:0,2:0,05. Отчетливо фиксировался управляемый заслонкой пик CO^+ ($m/e = 28$) (табл. 2).

Таблица 2. Изменение интенсивностей пиков в масс-спектре пара в системе ТКФ*

| Т, °К | Масс-спектр | | | | |
|-------|-------------|---------|---------|---------|--------|
| | P_1^+ | P_2^+ | P_3^+ | P_4^+ | PO^+ |
| 1440 | - | 1 | - | - | - |
| 1550 | 0,1 | 1 | 0,04 | 0,08 | 0,02 |
| 1550 | 0,1 | 1 | 0,05 | 0,09 | 0,05 |
| 1600 | 0,15 | 1 | 0,03 | 0,07 | 0,04 |

* Интенсивность пика P_2^+ принята за 1.

Таблица 3. Результаты масс-спектрометрического исследования состава пара в системе ТКФ (графитовый тигель)

| Масс-спектр (70 эВ), Т=1550 °К | L | Т, ккал | Потенциал появления (эВ) | Состав пара | Соотношение компонент пара | Коэффициенты уравнения | |
|--------------------------------|--------------------------|---------|--------------------------|-------------|----------------------------|------------------------|-------------|
| | | | | | | $lg P$ | $= A - B/T$ |
| ион | соотношение ионных токов | моль | | | | A | B |
| P_2^+ | 1 | 121 | 11,3±0,5 | (P_2) | 100 | 15,80 | 25862 |
| P_1^+ | 0,1 | - | - | | - | | |
| P_3^+ | 0,05 | - | - | | - | | |
| P_4^+ | 0,02 | - | - | (P_4) | 2 | | |
| PO^+ | 0,05 | - | - | (PO) | 5 | | |
| CO^+ | - | - | - | (CO) | - | | |

Из табл. 2 видно, что в широком диапазоне температур (1440--1600°K) наблюдается только незначительное уменьшение интенсивности ионных токов, соответствующих P_3^+ и P_4^+ . Температурная зависимость ионного тока, соответствующего P_2^+ в координатах $\lg(I^+T) = f(1/T)$ в диапазоне 1344--1597°K, практически постоянна и имеет линейную зависимость. При дальнейшем резком повышении температуры (до 1700°K) (полное изотермическое испарение) интенсивность пика P_2^+ через первые 12--13 мин ($m = 0,004$ г) резко падает и в дальнейшем монотонно уменьшается. При последующем увеличении температуры (до 1870°K) снова происходит резкое увеличение пика P_2^+ . Используя методику расчета давления пара по сравнению со стандартом (метод Инграма) [11], определили давление пара (P_2^+) в анализируемой системе (табл. 3).

Одиарная эффузионная камера

В эффузионную ячейку с вкладышем из графита с пироуглеродным покрытием помещалась навеска (0,020 г) ТКФ в

Таблица 4. Результаты масс-спектрометрического исследования состава пара в системе ТКФ + графит (графитовый тигель)

| Масс-спектр (70 эВ), T=1605°K | | L T, ккал моль | Потенциал появления (эВ) | Состав пара | Соотношение компонент пара | Коэффициенты уравнения $\lg P = A - B/T$ (±30%) | |
|-------------------------------|--------------------------|----------------|--------------------------|-------------|----------------------------|-------------------------------------------------|-------|
| ион | соотношение ионных токов | | | | | A | B |
| P_2^+ | 1 | 126 | 11,3±0,5 | (P_2) | 90 | 14,34 | 26315 |
| P_1^+ | 0,08 | - | - | - | - | - | - |
| P_3^+ | 0,05 | - | - | - | - | - | - |
| P_4^+ | 0,02 | - | - | (P_4) | 2 | - | - |
| PO ⁺ | 0,08 | - | - | (PO) | 8 | - | - |
| CO ⁺ | - | - | - | (CO) | - | - | - |

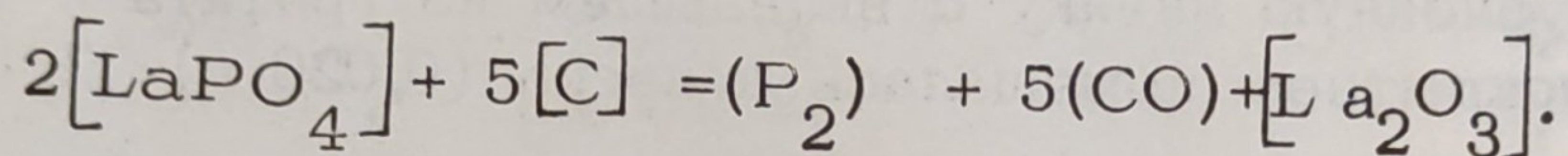
смеси с мелкодисперсным спектрально чистым графитом. Система предварительно обезгаживалась при $T=700^{\circ}\text{C}$ и вакууме 10^{-6} мм рт. ст. в течение 3–4 ч. (табл. 4).

Сдвоенная эффузионная камера.

Ввиду непостоянства интенсивности пика P_2^+ во времени (как при $T = \text{const}$, так и при различных температурах, одинарная камера), определение давления пара (P_2) в исследуемой системе проводилось с использованием сдвоенной эффузионной ячейки [8]. Методика исследования заключается в следующем. В камеру № 2 помещается смесь ТКФ и мелкодисперсного графита, в камеру № 1 — смесь LaPO_4 с графитом, для которого в предварительных опытах было определено давление пара (P_2^+), описываемое уравнением

$$\lg P_{\text{мм рт.ст.}} = 15,6 - \frac{26458}{T}$$

согласно процессу



Рассмотрим состав пара в системе ТКФ + SiO_2 + С (сдвоенная эффузионная камера).

Методика исследования была аналогичной описанной выше. Материал контейнера — молибден. В камеру № 1 помещалась навеска ТКФ (0,010 г) и SiO_2 — горный хрусталь (0,010 г) в камеру № 2 — навеска ТКФ и SiO_2 — аморфный (табл. 5).

Методика исследования состава пара в системе ТКФ + SiO_2 + С была идентична предыдущей. В камеру № 1 по-

Таблица 5. Изменение интенсивности ионных токов

| T, °K | Камера № 1 | | | Камера № 2 | | |
|-------|------------|---------------|-----------------|------------|---------------|-----------------|
| | P_2^+ | PO^+ | PO_2^+ | P_2^+ | PO^+ | PO_2^+ |
| 1530 | — | 60 | — | — | 75 | — |
| 1610 | 8 | 600 | 1 | 10 | 550 | 1 |
| 1720 | 1 | 2250 | 1 | 1 | 2250 | 1 |
| 1750 | 500 | 3300 | 50 | 750 | 3600 | 30 |
| 1770 | 500 | 3300 | 195 | 825 | 3300 | 135 |
| 1790 | 165 | | 15 | 600 | 3300 | 1 |
| 1810 | 200 | | 30 | 750 | 1 | |

мешалась навеска (0,004 г) ТКФ, аморфный SiO_2 (0,0004) и мелкодисперсный графит (0,004 г). В камеру № 2 — ТКФ и аморфный SiO_2 в таких же весовых соотношениях. Характерно, что при $T = 1670^\circ\text{K}$ в камере № 1 ионные токи PO_2^+ исчезали полностью (табл. 6).

В заключение остановимся на исследовании изменения состава пара в системе ТКФ + С при отсутствии контакта с углеродом в конденсированной фазе.

Одним из дискуссионных вопросов в химии фосфатов является вопрос о механизме взаимодействия ТКФ с углеродом, а именно; имеет место лишь твердофазная реакция или же процесс взаимодействия осуществляется через газовую фазу [2,5]. Представляет определенный интерес подход к этой проблеме с точки зрения исследования изменения состава пара в анализируемой системе. Используется, в частности, масс-спектральная методика.

Для этой цели нами были проведены следующие опыты. В эффузионную ячейку, имеющую вкладыш из графита с пироуглеродным покрытием, вставляется платиновый тигель с платиновой крышкой. Геометрические размеры платинового тигля: высота 10 мм; внутренний диаметр 6 мм. В платиновую ячейку помещалась навеска ТКФ (0,010 г) и снимался масс-спектр. Затем платиновая крышка снималась и платиновый тигель укорачивался на 1/4, 1/2 и 3/4 своей высоты (при этом увеличивалась площадь графитовой поверхности) и в каждом отдельном случае снимался масс-спектр (табл. 7). Ввиду значительной трудности регистрации ионных токов с $m/e=32$ и 28 (O_2^+ и CO^+) в таблицу не включены данные по их соотношению.

При анализе результатов исследования (см. табл. 1,3,7) видно, что, осуществляя необходимую степень контакта газовых

Таблица 6. Изменение интенсивности ионных токов

| Т, °К | Камера № 1 | | | Камера № 2 | | |
|-------|----------------|---------------|-----------------|----------------|---------------|-----------------|
| | P_2^+ | PO^+ | PO_2^+ | P_2^+ | PO^+ | PO_2^+ |
| 1570 | 75 | 200 | 75 | 35 | 450 | 10 |
| 1620 | 350 | 100 | 10 | 135 | 850 | 30 |
| 1650 | 1800 | 350 | 30 | 600 | 1350 | 60 |
| 1670 | 6000 | 30 | — | 600 | 2000 | 75 |

Таблица 7. Изменение масс-спектра в системе ТКФ при графитового тигля

| Материал контейнера | Т°, К ср. | Масс-спектр (70 э-В) и соотно- | | | |
|---------------------|--------------|--------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | | PO ⁺ | PO ₂ ⁺ | P ₁ ⁺ | P ₂ ⁺ |
| Платина | 1750 | 1 | 0,2 | - | - |
| Крышка-графит | 1700 | 1 | 0,1 | 0,1 | 1 |
| Стакан-платина | | | | | |
| Стакан 3/4 | 1650 | 0,5 | 0,1 | 0,1 | 1 |
| платина | | | | | |
| Стакан 1/2 | 1600 | 0,3 | 0,1 | 0,1 | 1 |
| платина | | | | | |
| Стакан 1/4 | 1550 | 0,1 | - | 0,1 | 1 |
| платина | | | | | |
| Графит | 1550 | 0,05 | - | 0,1 | 1 |

компонент с восстановителем в системе ТКФ, паровая фаза в значительной степени будет соответствовать (PO).

Л и т е р а т у р а

1. Любан Л.П. Анализ явлений доменного процесса. М., 1962.
2. Вольфович С.И., Азиев Р.Г. Исследование процесса термической диссоциации фосфата кальция в смеси с кремнеземом. -- ДАН СССР, 162, 6, 1965.
3. Вольфович С.И., Шерешевский А.И. -- Отчеты НИИ удобрений. М., (1924--1925).
4. Постников Н.Н. Исследование в области электровозгонки фосфора и фосфатных руд. Докт. дис. М., 1959.
5. Гельд П.В., Власов В.Г. и Серебрянников Н.Н. О взаимодействии окислов и их соединений с твердым углеродом. -- ЖПХ, 25, 2, 121, 1952.
6. Постников Н.Н., Михайлин А.Д. О механизме восстановления трикальцийфосфата углеродом. -- В сб.: Исследование по химии технологии удобрений. М., 1966. с. 9.
7. Ратьковский И.А., Бутылин Б.А., Новиков Г.И. Ионный источник к масс-спектрометру МИ-1305. -- ПТЭ, №6, 223, 1970.
8. Ратьковский И.А., Бутылин Б.А., Новиков Г.И. Использование масс-спектрометра МИ-1305 для термодинамических исследований процессов испарения. -- В сб.: Общая и прикладная химия, 76, вып. 5. Минск, 1972.
9. Ратьковский И.А., Крисько Л.Я., Скрипченко А.С. Влияние коэффициента Лэнгмюра на скорость испарения дихлорида стронция. -- ДАН БССР, 16, №5, 439, 1972.
10. Ратьковский И.А., Бутылин Б.А. Масс-спектрометри-

различной поверхности контакта паровой фазы со стенками

| Шение ионных токов | | Состав пара и соотношение компонент | | | |
|--------------------|---------|-------------------------------------|-----------------|----------------|----------------|
| P_3^+ | P_4^+ | PO | PO ₂ | P ₂ | P ₄ |
| - | - | - | 1 | - | - |
| 0,02 | 0,01 | - | 1 | 1 | 0,01 |
| 0,02 | 0,01 | 0,5 | 0,1 | 1 | (0,01) |
| 0,02 | 0,01 | 0,03 | 0,1 | 1 | 0,01 |
| 0,05 | 0,02 | 0,1 | - | 1 | 0,02 |
| 0,05 | 0,02 | 0,05 | - | 1 | 0,02 |

ческое исследование процесса термической диссоциации фосфатов алюминия. — Мат-лы Всесоюзн. конф. "Химия парообразных неорганических соединений и процессов парообразования". Минск, 1973, с. 162. 11. Инграм М., Дроуарт Дж. — В сб.: Исследование при высоких температурах. М., 1962.