

УДК 546.185.7

ТЕРМОГІДРОЛІЗ ОКСИГАЛОГЕНІДНИХ ФОСФАТНИХ СИСТЕМ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ

О.М. Заславський, доктор хімічних наук

Р.С. Бойко, кандидат хімічних наук

Національний університет біоресурсів і природокористування України

Проведено дослідження процесів термогідролізу в фосфато-фторидних системах $M_2O-P_2O_5-MF$ ($M = Li, Na$) у широкому діапазоні співвідношень вихідних речовин. Встановлено, що процес термогідролізу проходить як за участі води атмосферного повітря, так і за рахунок кінцевих ОН-груп поліфосфатних розплавів. Запропоновано механізм, який пояснює зміни співвідношень компонентів у системі, що відбуваються під час термогідролізу.

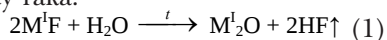
Актуальність і сучасний стан проблеми. Фосфатні розплави традиційно застосовуються як середовища для вирощування монокристалів, що використовуються в лазерній оптиці. Додавання до фосфатних розплавів галогенідів, у першу чергу фторидів лужних металів, суттєво знижує в'язкість системи і призводить до змін у величині розчинності оксидів полівалентних металів.

Хімічна взаємодія між компонентами в складних оксигалогенідних фосфатних системах досліджувалася в роботах [1–6]. Розуміння хімізму процесів, що відбуваються в таких розплавах, дозволяє скеровано змінювати їх властивості і сприяє оптимізації технології вирощування монокристалів різних типів.

Однак в оксигалогенідних фосфатних системах за високих температур в атмосфері повітря відбуваються неконтрольовані процеси термогідролізу, в результаті яких склад і властивості системи можуть з часом суттєво змінюватися.

Суть термогідролізу полягає в тому, що при нагріванні розплавів $M^I_2O-P_2O_5-M^IF$, де $M^I = Li, Na, K$, фторид лужного металу взаємодіє з водою атмосферного повітря

або кінцевими ОН-групами полімерних фосфатних аніонів. Скорочена схема процесу така:



У ході термогідролізу хімічний склад розплаву змінюється в часі. На його перебіг впливає тип та співвідношення вихідних речовин.

Метою даної роботи було дослідження явища термогідролізу в розплавлених системах $M_2O-P_2O_5-MF$ ($M = Li, Na$), його впливу на зміну хімічного складу і властивостей зазначених систем, встановлення кінетичних характеристик і механізму процесу.

Вихідні матеріали та методи дослідження. Для проведення експерименту розраховані наважки вихідних компонентів перетирали у фарфоровій ступці, поміщали в платинові тиглі й ставили в шахтну піч при зазначеній температурі, забезпечивши доступ атмосферного повітря. Суміші досить швидко плавилась, після чого відразу починалось інтенсивне виділення HF .

Через певні проміжки часу тиглі з розплавами виймали з печі та відбирали проби для аналізу на вміст фториду і зва-



жували тиглі після охолодження їх до кімнатної температури, фіксуючи при цьому втрату маси розплавами. Вміст фториду в цьому випадку визначали, виходячи з припущення, що втрата маси відбувається за схемою (1).

В якості вихідних компонентів використовувалися метафосфати лужних металів: а) реактивний препарат NaPO_3 кваліфікації “ч.д.а.”, б) літію метафосфат отримували з препаратів карбонату літію та фосфатної (V) кислоти кваліфікації “х.ч.”. Дифосфат $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ одержували з двозаміщеного ортофосфату $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ кваліфікації “ч.д.а.” шляхом зневоднення його на полум’ї газового палильника з наступним прожарюванням у муфельній печі за 850°C . Літію дифосфат одержували аналогічно метафосфату з Li_2CO_3 та H_3PO_4 .

Для синтезу фосфатних систем із мольними співвідношеннями $\text{M}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 < 1$ використовували гідрофосфати амонію $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ та $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ кваліфікації “ч.д.а.”. Зі стандартних препаратів фторидів лужних металів використано натрію фторид NaF кваліфікації “ч.д.а.”. Фторид літію LiF одержували з літію карбонату та концентрованої HF .

Результати та їх обговорення. Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{LiF}$. Дослідження процесу термогідролізу в розплавах $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{LiF}$ проводили за температури 850°C .

На першому етапі вивчалась поведінка розплавів LiPO_3-LiF із масовими співвідношеннями компонентів від 1/5 до 5/5, що відповідає їх мольним співвідношенням від 0,05 до 0,3. Попередньо наважки LiPO_3 прожарювали за 500°C протягом 6 год. Далі їх плавили у платинових тиглях за 850°C і витримували розплави впродовж 2 год для видалення основної кількості води. Потім у кожен тигель додавали розраховані наважки фториду літію та витримували розплави за температури 850°C до 20 год.

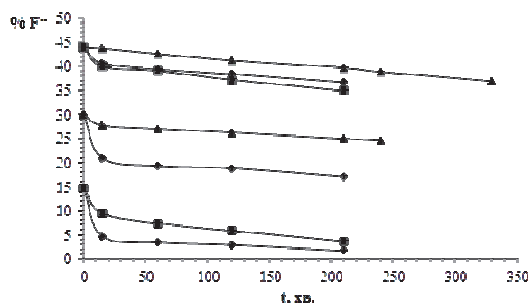


Рис. 1. Криві залежності вмісту фторид-іону в розплавах $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{LiF}$ від часу: Δ – $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\blacksquare$ – LiPO_3 , $\blacklozenge$ – $\text{Li}_4\text{P}_6\text{O}_{17}$

У перші 15–30 хв відбувається інтенсивний термогідроліз із виділенням HF та втратою маси. В той же час спостерігається переміщення маси розплаву по стінках тигля до його країв та затвердіння розплаву на поверхні. Вже через 2 год помітне виділення HF закінчується, а переміщення розплаву припиняється приблизно через 5–6 год.

За даними рентгенофазового аналізу продуктів взаємодії у оксигалогенідних фосфатних системах, що утворюються в рідких фазах і на стінках тиглів, можна стверджувати, що процес термогідролізу відбувається за схемою:

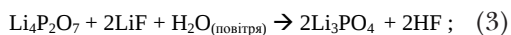


При цьому утворення інших продуктів реакції в системах не виявлено.

Після закінчення процесу в тиглі залишається розплавлена суміш Li_3PO_4 з LiF . Максимальна розчинність Li_3PO_4 в розпаві LiF за 850°C становить майже 58 % мас. Кристалічна маса, що виділяється на стінках та зовнішній кромці тигля відповідає ортофосфату літію з незначним вмістом LiF (1–3 % мас.).

Для підтвердження того, що взаємодія в оксигалогенідних фосфатних системах відбувається за вищенаведеною схемою і встановлення впливу параметрів на кінетичні особливості його протікання, нами проведено додаткові дослідження.

Брали суміші з різним мольним співвідношенням $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ (від 0,5 до 2,0), вміст LiF в яких коливався в межах від 20 до 45 % мас. Було встановлено, що на швидкість процесу термогідролізу впливає в першу чергу саме наявність оксиду фосфору в системі. Зі збільшенням кількості оксиду фосфору термогідроліз проходить інтенсивніше, до повного видалення фториду з розплаву, в результаті чого співвідношення $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ зростає. У випадку сумішей, співвідношення $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ становить 3,0, через 20 год у тиглях залишається тільки ортофосфат Li_3PO_4 :



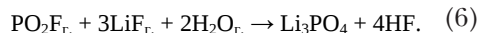
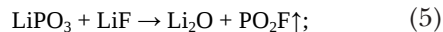
У той же час для розплаву LiF , який витримували при 850°C протягом 20 год, проходження реакції термогідролізу за схемою (1) не зафіксовано.

Залежність вмісту фториду в розплавах від часу взаємодії проводили за постійної температури (850°C). Вихідними сполуками були фосфати літію з різним співвідношенням $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ - LiPO_3 ($\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,0$), $\text{Li}_4\text{P}_6\text{O}_{17}$ ($\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 0,67$ (або 1:1,5)) та $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 2,0$). Вихідна кількість фториду літію становила 20, 40 та 60 % мас. На кривих (рис. 1) показано залежність вмісту фторид-йону в рідких фазах від часу взаємодії. З аналізу кривих можна зробити висновок, що основна кількість фториду видаляється з розплаву в перші 30 хв взаємодії. Подальший процес термогідролізу різко уповільнюється і набуває постійної швидкості. Це можна пояснити тим, що процес термогідролізу ініціюється не тільки водою з повітря, а й, на перших етапах, водою кінцевих груп вихідних фосфатів. Якщо вважати, що перші 30 хв процес термогідролізу відбувається за рахунок кінцевих OH -груп полімерних фосфатних ланцюжків, то

можна розрахувати кількість зв'язаної води. Так, метафосфат літію LiPO_3 містить 2–5% мас. H_2O ; $\text{Li}_4\text{P}_6\text{O}_{17}$ – 1–2 % мас. H_2O ; $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – 4–7% мас. H_2O .

У процесі взаємодії реакційна суміш поступово переноситься на стінки та зовнішню кромку тигля. При цьому, як показали рентгенофазові дослідження "рухливої" маси розплаву, остання майже повністю складається з ортофосфату літію з домішками LiF . Співвідношення вихідних компонентів у системі змінюється, а через 3–6 год взаємодії рідка фаза (за вихідної маси суміші 10 г) зникає.

Процес виносу розплаву з тиглів, на нашу думку, можна описати схемою, яка полягає в утворенні нестійкої в атмосферних умовах легкої сполуки PO_2F , яка миттєво вступає в реакцію з водою повітря та газоподібним LiF , що частково випаровується за високих температур. У результаті на стінках тиглів утворюється тугоплавкий ортофосфат літію:



Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NaF}$. Дослідження кінетичних характеристик процесу термогідролізу в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NaF}$ проводили для фосфатних розплавів із вихідними мольними співвідношеннями $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ 1,0 та 2,0. Кількість фториду натрію змінювали в межах від 10 до 50 % масових.

Досліди проводили за температури 900°C . Вибір дещо підвищеної температури, порівняно з системою $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{LiF}$, пов'язаний з більшою температурою плавлення NaF ($T_{\text{пл.}}(\text{LiF}) = 845^\circ\text{C}$; $T_{\text{пл.}}(\text{NaF}) = 995^\circ\text{C}$).

На відміну від системи $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{LiF}$, термогідроліз в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{NaF}$ проходить повільніше. Менш інтенсивно відбувається і процес переносу реакційної суміші по стінках тигля назовні з



наступною механічною її втратою, хоча такий процес також має місце.

Криві залежності вмісту фторид-йонів у розплавах від часу мають менший перегин в інтервалі часу 0–30 хв, ніж у системі з літєм (рис. 2). Це свідчить про те, що фосфати натрію містять меншу кількість кінцевих ОН-груп. Ділянки кривих після перших 30 хв процесу мають майже прямолінійний характер. При апроксимації прямих на вісь вмісту F⁻ можна розрахувати кількість води, яка присутня у фосфатах. Так, NaPO₃ містить ≈ 1 %, а Na₄P₂O₇ ≈ 0,5 % H₂O.

Дослідження температурної залежності вмісту фторид-йонів у розплавах від часу проводили для систем NaPO₃-NaF з різною вихідною концентрацією NaF за 800 та 900 °C. (рис. 3).

Якщо прямолінійні ділянки кривих на графіку продовжити до осі ординат, то вони зійдуться в одній точці. Цей факт є підтвердженням того, що в перші

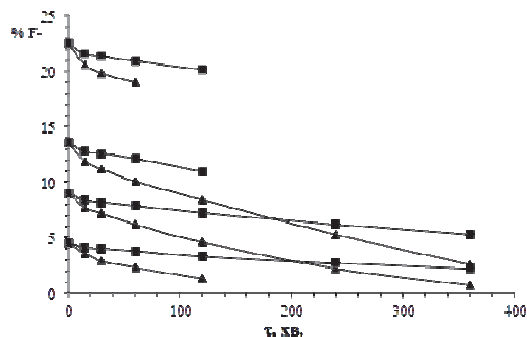


Рис. 2. Криві залежності вмісту фторид йону в розплавах Na₂O-P₂O₅-NaF від часу: ■ – Na₄P₂O₇, ▲ – NaPO₃

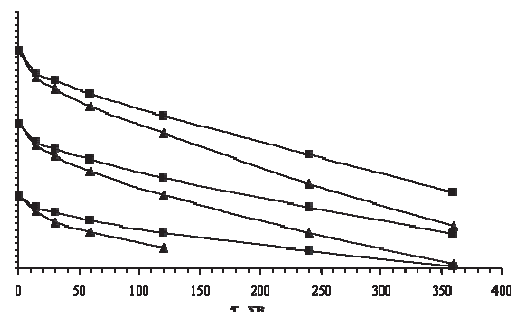


Рис. 3. Криві залежності вмісту фторид йону в системах NaPO₃-NaF за різних температур: ■ – 800 °C та ▲ – 900 °C

15–30 хв термічного впливу втрата розплавом йонів F⁻ відбувається за рахунок кінцевих ОН-груп, вихідна концентрація яких не залежить від температури проведення експерименту.

Висновок

Оксигалогенідні фосфатні системи характеризуються негативним явищем термогідролізу, який призводить до порушення вихідного складу системи, що виявляється у втраті нею йонів F⁻. Найбільш інтенсивно термогідроліз відбувається в перші 15–30 хвилин і проходить за участю кінцевих ОН-груп поліфосфатних аніонів. У подальшому для всіх досліджених систем швидкість процесу зменшується, але не припиняється до повного видалення фторидів з розплаву, оскільки на цьому етапі термогідроліз відбувається за рахунок води, яка поглинається фосфатовмісним розплавом з атмосферного повітря.

Література

1. Слободяник М.С., Нагорний П.Г., Скопенко В.В. Взаємодія в системі LiPO₃-LiF-GeO₂ // Доп. АН УРСР. Серія Б. – 1980. – № 2. – С. 56–58.
2. Скопенко В.В., Нагорний П.Г., Григоренко Ф.Ф. Взаємодія діоксиду германію з розтопленими системами Li₄P₂O₇-Li₄F₄ та Li₃PO₄-Li₃F₃ // Вісник Київського Університету. Хімія. – 1980. – № 21. – С. 14–17.

3. Бухалова Г.А., Мордирасова И.В. Диаграммы состояния двойных систем из фторидов и метафосфатов калия и натрия // Журн. неорг. химии. – 1966. – **11**, № 1. – С. 160–163.
4. Бухалова Г.А., Мордирасова И.В. Диаграммы состояния двойных систем из метафосфатов и хлоридов щелочных металлов // Журн. неорг. химии. – 1967. – **17**, № 8. – С. 2199–2205.
5. Маркина И.Б., Воскресенская Н.К. Взаимодействие метафосфатов натрия и калия с хлоридом натрия в расплавах // Журн. неорг. химии. – 1967. – **12**, № 3. – С. 779–783.
6. Мордирасова И.В., Бухалова Г.А. Двойные системы из пирофосфатов и хлоридов щелочных металлов // Журн. неорг. химии. – 1970. – **15**, № 9. – С. 2507–2512.

АННОТАЦИЯ

А.М. Заславський, Р.С. Бойко. Термогидролиз оксигалогенидных фосфатных систем щелочных металлов // Биоресурсы и природопользование. – 2014. – **6**, №5–6. – С.36–40.

Проведено исследование процессов термогидролиза в фосфатно-фторидных системах $M_2O-P_2O_5-MF$ ($M = Li, Na$) в широком диапазоне соотношений исходных веществ. Установлено, что процесс термогидролиза проходит как с участием атмосферной воды, так и за счет концевых OH -групп полифосфатных расплавов. Предложен механизм, объясняющий изменения соотношений компонентов в системе, которые происходят во время термогидролиза.

SUMMARY

O. Zaslavskyi, R. Boiko. Thermo-hydrolysis of oxy-halogenide phosphate systems of alkali metals // Biological Resources and Nature Management. – 2014. – **6**, №5–6. – P.36–40.

The processes of thermo-hydrolysis in phosphate-fluoride systems $M_2O-P_2O_5-MF$ ($M = Li, Na$) have been investigated in wide range ratios of the initial compounds. It was determined that thermo-hydrolysis takes place due to interactions both with atmospheric water and with end OH -groups of the poly-phosphate melts. The mechanism of the reaction, which explains changes of ratios in the systems, was also proposed.