

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.

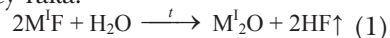
**Актуальність і сучасний стан проблеми.** Фосфатні розплави традиційно застосовуються як середовища для вирощування монокристалів, що використовуються в лазерній оптиці. Додавання до фосфатних розплавів галогенідів, у першу чергу фторидів лужних металів, суттєво знижує в'язкість системи і призводить 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  $M_2O-P_2O_5-MF$ , де  $M = Li, Na, K$ , 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  $\text{NaPO}_3$  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 пальника з наступним прожарюванням у муфельній печі за  $850^\circ\text{C}$ . Літію дифосфат одержували аналогічно метафосфату з  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  та  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

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  $\text{NaF}$  кваліфікації “ч.д.а.”. Фторид літію  $\text{LiF}$  одержували з літію карбонату та концентрованої  $\text{HF}$ .

**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  $850^\circ\text{C}$ .

На першому етапі вивчалась поведінка розплавів  $\text{LiPO}_3-\text{LiF}$  із масовими співвідношеннями компонентів від  $1/5$  до  $5/5$ , що відповідає їх мольним співвідношенням від  $0,05$  до  $0,3$ . Попередньо наважки  $\text{LiPO}_3$  прожарювали за  $500^\circ\text{C}$  протягом 6 год. Далі їх плавили у платинових тиглях за  $850^\circ\text{C}$  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  $850^\circ\text{C}$  до 20 год.

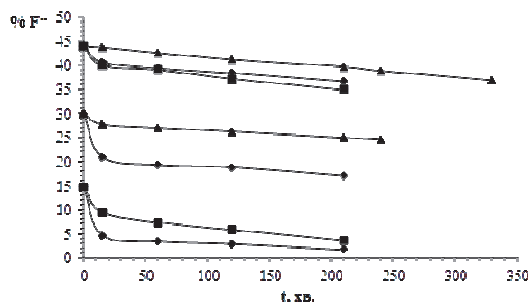


Рис. 1. Криві залежності вмісту фторид-іону в розплавах  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{LiF}$  від часу:  $\blacktriangle$  –  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\blacksquare$  –  $\text{LiPO}_3$ ,  $\blacklozenge$  –  $\text{Li}_4\text{P}_6\text{O}_{17}$

У перші 15–30 хв відбувається інтенсивний термогідроліз із виділенням  $\text{HF}$  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  $\text{HF}$  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  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  з  $\text{LiF}$ . Максимальна розчинність  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  в розпаві  $\text{LiF}$  за  $850^\circ\text{C}$  становить майже 58 % мас. Кристалічна маса, що виділяється на стінках та зовнішній кромці тигля відповідає ортофосфату літію з незначним вмістом  $\text{LiF}$  (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  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ :



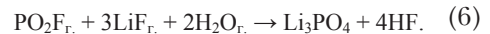
У той же час для розплаву LiF, який витримували при  $850^\circ\text{C}$  протягом 20 год, проходження реакції термогідролізу за схемою (1) не зафіксовано.

Залежність вмісту фториду в розплавах від часу взаємодії проводили за постійної температури ( $850^\circ\text{C}$ ). Вихідними сполуками були фосфати літію з різним співвідношенням  $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  -  $\text{LiPO}_3$  ( $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,0$ ),  $\text{Li}_4\text{P}_6\text{O}_{17}$  ( $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 0,67$  (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  $\text{LiPO}_3$  містить 2–5% мас.  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  – 1-2 % мас.  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Li}_4\text{P}_6\text{O}_{17}$  – 4–7% мас.  $\text{H}_2\text{O}$ .

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  $\text{PO}_2\text{F}$ , 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  $900^\circ\text{C}$ . 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 (Тпл.(LiF) =  $845^\circ\text{C}$ ; Тпл.(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<sup>-</sup> можна розрахувати кількість води, яка присутня у фосфатах. Так, NaPO<sub>3</sub> містить ≈ 1 %, а Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ≈ 0,5 % H<sub>2</sub>O.

Дослідження температурної залежності вмісту фторид-йонів у розплавах від часу проводили для систем NaPO<sub>3</sub>-NaF з різною вихідною концентрацією NaF за 800 та 900 °С. (рис. 3).

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

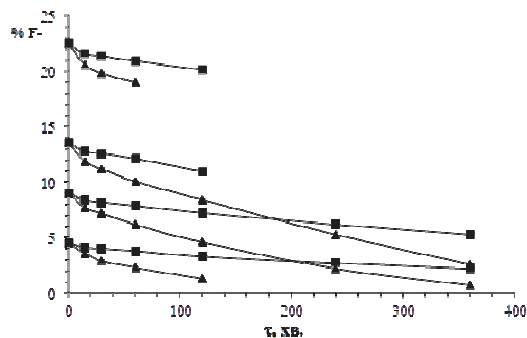


Рис. 2. Криві залежності вмісту фторидйону в розплавах Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-NaF від часу: ■ – Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ▲ – NaPO<sub>3</sub>

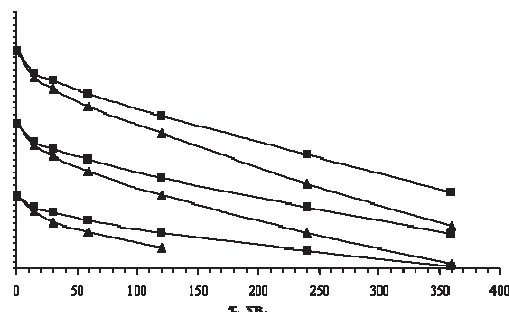


Рис. 3. Криві залежності вмісту фторидйону в системах NaPO<sub>3</sub>-NaF за різних температур: ■ – 800 °С та ▲ – 900 °С

15–30 хв термічного впливу втрата розплавом йонів F<sup>-</sup> 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<sup>-</sup>. 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 LiPO<sub>3</sub>-LiF-GeO<sub>2</sub> // 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 Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Li<sub>4</sub>F<sub>4</sub> та Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Li<sub>3</sub>F<sub>3</sub> // 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.

## АННОТАЦІЯ

**А.М. Заславський, Р.С. Бойко.** Термогідроліз оксигалогенідних фосфатних систем щелочних металів // Біоресурси і природокористування. – 2014. – **6**, №5–6. – С.36–40.

Проведено дослідження процесів термогідролізу в фосфатно-фторидних системах  $M_2O-P_2O_5-MF$  ( $M = Li, Na$ ) в широкому діапазоні співвідношень вихідних речовин. Установлено, що процес термогідролізу проходить як з участю атмосферної води, так і за рахунок кінцевих  $OH$ -груп поліфосфатних расплавів. Предложено механізм, який пояснює змінення співвідношень компонентів в системі, які відбуваються в час термогідролізу.

## SUMMARY

**O.M. Zaslavskyi, R.S. 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.