

661
E-97

С. П.

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ БССР

Белорусский технологический институт
имени С. М. Кирова

661.8'045.5

Экз. № 044

На правах рукописи

Для служебного пользования

ЕШЕНКО Людмила Семеновна

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ
ТРЕХЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФАТОВ АЛЮМИНИЯ,
ЖЕЛЕЗА И ПРОДУКТОВ ИХ ДЕГИДРАТАЦИИ

(Специальность № 05.17.01 технология
неорганических веществ)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск 1973

661
E-97

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ БССР
БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ С.М. КИРОВА

Для служебного пользования
На правах рукописи
Экз. № 041

ЕЩЕНКО Людмила Семеновна



206/ст

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ
ТРЕХЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФАТОВ АЛЮМИНИЯ,
ЖЕЛЕЗА И ПРОДУКТОВ ИХ ДЕГИДРАТАЦИИ

(Специальность № 05.17.01 технология
неорганических веществ)

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Б-на БТИ им. С. М. Кирова
г. Минск, Свердлова, 13

Минск 1973

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и химических удобрений Белорусского технологического института имени С.М.Кирова

Научные руководители:

профессор, доктор технических наук
В.В.Печковский

доктор технических наук
Л.Н.Щегров

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор
Зейдерма М.А.

кандидат химических наук, доцент
Продан Л.И.

Ведущее предприятие - Ленинградский научно-исследовательский и проектный институт основной химической промышленности (ЛенНИИХипрохим).

Автореферат разослан "30" октября 1973 г.

Защита диссертации состоится "12" декабря 1973 г.
на заседании ученого Совета Белорусского технологического института имени С.М.Кирова г.Минск, 220050, ул.Свердлова 13а, корп.4, ауд. 220.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Ученый секретарь Совета,
кандидат технических наук

/В.А.Грушевичик/

В В Е Д Е Н И Е

В последнее время возрастает использование фосфатов, обладающих постоянством химического состава и физико-химических свойств.

Комплексом ценных свойств, представляющих интерес с точки зрения получения катализаторов, пигментов, катод-люминофоров, эмалей и красок обладают трехзамещенные фосфаты многовалентных металлов, таких как алюминий, железо, никель, кобальт, магний и др., которые являются дешевыми, доступными и распространенными соединениями.

Сложность процесса получения трехзамещенных фосфатов данных металлов является отчасти причиной отсутствия в настоящее время достаточно обоснованного и однозначного представления об условиях и способах их синтеза, которые могли бы стать основой их промышленного производства. Выпускаемые промышленностью трехзамещенные фосфаты реактивной квалификации часто не соответствуют индивидуальным стехиометрическим соединениям.

Поэтому актуальным вопросом является исследование способов и процессов получения трехзамещенных фосфатов определенного строения и структуры с привлечением физических и химических методов.

С другой стороны, заслуживает внимания вопрос изучения химизма получения безводных трехзамещенных фосфатов данных металлов, поскольку для производства технических материалов их гидраты обычно подвергаются термической обработке. Знание последовательности процессов, происходящих при обезвоживании, дает возможность осуществить целенаправленное получение частично или полностью обезвоженных продуктов с заранее заданными свойствами.

При этом важную роль в определении особенностей термохимических превращений гидратированных фосфатов играет исследование состояния воды в решетке, определяющее направление процесса дегидратации.

Так, например, различия в энергетическом состоянии воды, входящей в состав трехзамещенных фосфатов, являются причиной гетерогенности кислых и основных групп в продуктах их дегидратации, что создает условия применения последних как катализаторов в кислотно-основном катализе.

В связи с вышеизложенным, основной целью данной работы явилось исследование способов получения индивидуальных гидратов трехзамещенных фосфатов железа, алюминия и установление закономерностей протекания реакций дегидратации трехзамещенных фосфатов

металлов.

Были намечены следующие этапы выполнения работы:

1. Исследование условий синтеза гидратов трехзамещенных фосфатов железа, алюминия и разработка технологической схемы их промышленного производства.

2. Изучение процесса и состава продуктов термической дегидратации синтезированных трехзамещенных фосфатов алюминия, железа. Установление связи между состоянием воды в исходных гидратах и особенностями процесса и. обезвоживания.

Исследование процесса обезвоживания трехзамещенных фосфатов никеля и кобальта с целью выявления общих закономерностей получения безводных фосфатов из их гидратов.

3. Проведение поисковых опытов по применению в качестве катализаторов дегидратированных фосфатов (на примере фосфатов железа) в реакции изомеризации α -пинена и определение оптимальных условий каталитического превращения α -пинена в камфен.

Первая глава посвящена рассмотрению методов получения гидратированных и безводных трехзамещенных фосфатов металлов, а также характера связей и состояния воды в неорганических кристаллогидратах. Установление взаимосвязи между геометрической и энергетической структурой воды в кристаллогидратах и химизмом реакций их дегидратации позволяет объяснить большинство наблюдаемых особенностей обезвоживания трехзамещенных фосфатов металлов.

ГЛАВА II. ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРАТИРОВАННЫХ ТРЕХЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФАТОВ ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА

Трехзамещенные ортофосфаты железа и алюминия в природе существуют в виде двух кристаллических модификаций: орторомбической (штренгит, варисцит) и моноклиной (фосфосидерит, метаварисцит). Синтетически средние фосфаты железа и алюминия можно получить как в рентгеноаморфном, так и кристаллическом состоянии в виде индивидуальных модификаций или их смеси.

В литературе имеются противоречивые данные о гидратности трехзамещенных фосфатов указанных металлов и условиях их образования. Поэтому в настоящее время отсутствуют надежные способы получения трехзамещенных фосфатов железа и алюминия стехиометрического состава.

Трехзамещенный фосфат железа (III)

Синтез аморфного трехзамещенного фосфата железа. Аморфный

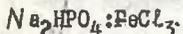
трехзамещенный фосфат железа был получен взаимодействием раствора хлорного железа и двухзамещенного фосфата цитрия.

Для определения истинного состава образовавшихся рентгеноаморфных осадков применяли метод индифферентного компонента.

Изучен состав осажденных фосфатов и маточного раствора в зависимости от температуры, величины pH среды и мольных отношений $\text{Na}_2\text{HPO}_4 : \text{FeCl}_3$.

Установлено, что при взаимодействии растворов FeCl_3 и Na_2HPO_4 образуется твердая фаза переменного состава, отвечающего бруттоформуле $\text{FePO}_4\text{XH}_3\text{PO}_4 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$. Значение X определяется условиями осаждения, т.е. мольным отношением $\text{Na}_2\text{HPO}_4 : \text{FeCl}_3$, величиной pH среды и температурой.

Показано, что в сильно кислой среде при значении pH, равном 0,7-0,9, отношении $\text{Na}_2\text{HPO}_4 : \text{FeCl}_3 = 0,90-0,95$, температуре 60-70° X=0 и продуктом взаимодействия является индивидуальное химическое соединение стехиометрического состава - средний фосфат железа $\text{FePO}_4 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$. С повышением температуры область осаждения данного соединения сдвигается в сторону меньших мольных отношений



По мере уменьшения кислотности среды за счет прибавления раствора Na_2HPO_4 значение X растет и при отношении $\text{Na}_2\text{HPO}_4 : \text{FeCl}_3 = 1,5$ достигает 0,25.

Синтез штренгита и фосфосидерита. Поскольку растворимость трехзамещенного фосфата железа в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ уменьшается с повышением температуры, кристаллизацию индивидуальных штренгита и фосфосидерита проводили в интервале температур 100-160° в гидротермальных условиях. Данные соединения получали из хлорного железа и фосфорной кислоты с добавлением или без добавления NaOH, из однозамещенного и аморфного трехзамещенного фосфатов железа.

Исследуемыми параметрами процесса кристаллизации модификаций трехзамещенного фосфата железа явились величина pH среды, температура и продолжительность синтеза.

Установлено, что штренгит и фосфосидерит образуются при разных значениях pH среды, что может явиться одним из контролируемых параметров процесса кристаллизации трехзамещенных фосфатов железа.

Фосфосидерит, независимо от природы исходных компонентов, кристаллизуется из концентрированных по P_2O_5 растворов в сильнокислой среде ($\text{pH} \leq 1$), в то время как образование штренгита происходит из разбавленных растворов при более высокой значении pH среды (3,2 - 3,6). При значениях pH среды от ~1 до 3 образуется смесь фосфо -

сидерита и штренгита. Их количественное соотношение зависит от pH среды; чем ближе значение pH к 1, тем больше будет фосфосидерита в смеси и наоборот.

Продолжительность кристаллизации модификаций трехзамещенного фосфата железа в интервале температур 80-100°C составляет 3-4 суток и может уменьшаться с увеличением температуры. Примечательно, что в присутствии ионов натрия в растворе процесс формирования кристаллической решетки фосфосидерита при 150-160°C протекает за 5-6 часов.

На основании химического анализа показано, что отношение $Fe_2O_3:P_2O_5$ в полученных кристаллогидратах составляет 1:1 (+0,03). Штренгит содержит две молекулы воды, его показатель преломления (n_D) - 1,728-1,732, оптический знак - положительный.

Для фосфосидерита количество кристаллизационной воды равно 1,85-1,95 моля, его показатель преломления (n_D) - 1,715-1,720, оптический знак - отрицательный.

Рентгенограммы синтезированных трехзамещенных фосфатов железа согласуются с приведенными в литературе данными для природных минералов штренгита и фосфосидерита. В зависимости от способа синтеза фосфосидерита обнаружены две его разновидности.

Разработка технологического способа получения гидратов трехзамещенного фосфата железа

Результаты, полученные при изучении условий синтеза гидратов трехзамещенного фосфата железа, послужили основой для разработки в данной работе технологического способа их производства, доступного для последующего внедрения в промышленность.

В лабораторных условиях исследован непрерывный процесс получения $FePO_4 \cdot 2,5 H_2O$ с автоматическим регулированием его параметров, позволяющих обеспечить постоянство состава образующегося продукта. В результате проведения опытов выяснено влияние преемственности пребывания суспензии в реакционном сосуде на состав и выход продукта, и показана возможность использования части оборотного маточного раствора в процессе осаднения трехзамещенного фосфата железа.

Для данного способа получения трехзамещенного фосфата железа в диссертации приведены нормы технологического режима, расход сырья и характеристика стоков. Выход продукта при этом составляет 65-70%.

Поскольку маточный раствор и первые порции промывных вод содержат значительные количества железа и фосфора (около 1% Fe_2O_3 и P_2O_5), то разработан способ их утилизации путем нейтрализации водным раствором аммиака. Получаемый побочный продукт представляет собой аммонийную соль $2\text{FePO}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которую можно использовать как антипирен.

Данные лабораторных исследований синтеза гидратов трехзамещенного фосфата железа (аморфного, штрэнгита, фосфосидерита) использованы для их получения на заводской установке в опытном цехе Чимкентского фосфорного завода.

Результаты опытно-промышленных испытаний показали, что предложенный технологический режим получения гидратов трехзамещенного фосфата железа характеризуется высокой стабильностью, позволяет получать индивидуальные фосфаты и может быть рекомендован к внедрению в промышленность.

В связи с этим предложена принципиальная технологическая схема производства фосфатов железа (рис.).

Предлагаемая схема включает стадии осаждения, кристаллизация, центрифугирования, промывки, сушки и обеспечивает получение аморфного $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, штрэнгита, фосфосидерита и аммонийного фосфата железа.

Технологическая схема может быть успешно применена и для производства других фосфатов, например, фосфатов алюминия.

Трехзамещенный фосфат алюминия

Синтезированы кристаллические модификации гидратированного трехзамещенного фосфата алюминия (варисцита и метаварисцита) взаимодействием между алюминий- и фосфорсодержащими соединениями или гидролитическим разложением однозамещенного фосфата алюминия.

Кристаллизацию трехзамещенного фосфата алюминия, как и трехзамещенного фосфата железа, проводили из растворов при повышенной температуре вследствие его отрицательной растворимости.

Исследовано влияние на получение варисцита и метаварисцита таких факторов как величина pH среды, концентрация применяемой кислоты, температура и продолжительность синтеза.

В результате показано, что метаварисцит, ввиду нецелесообразности образования высокой концентрации P_2O_5 в растворе, образуется при взаимодействии гидроксида алюминия с фосфорной кислотой, в которой содержание P_2O_5 лежит в пределах 40-70%. Применение более концентрированной кислоты приводит к образованию клейкоподобной массы,

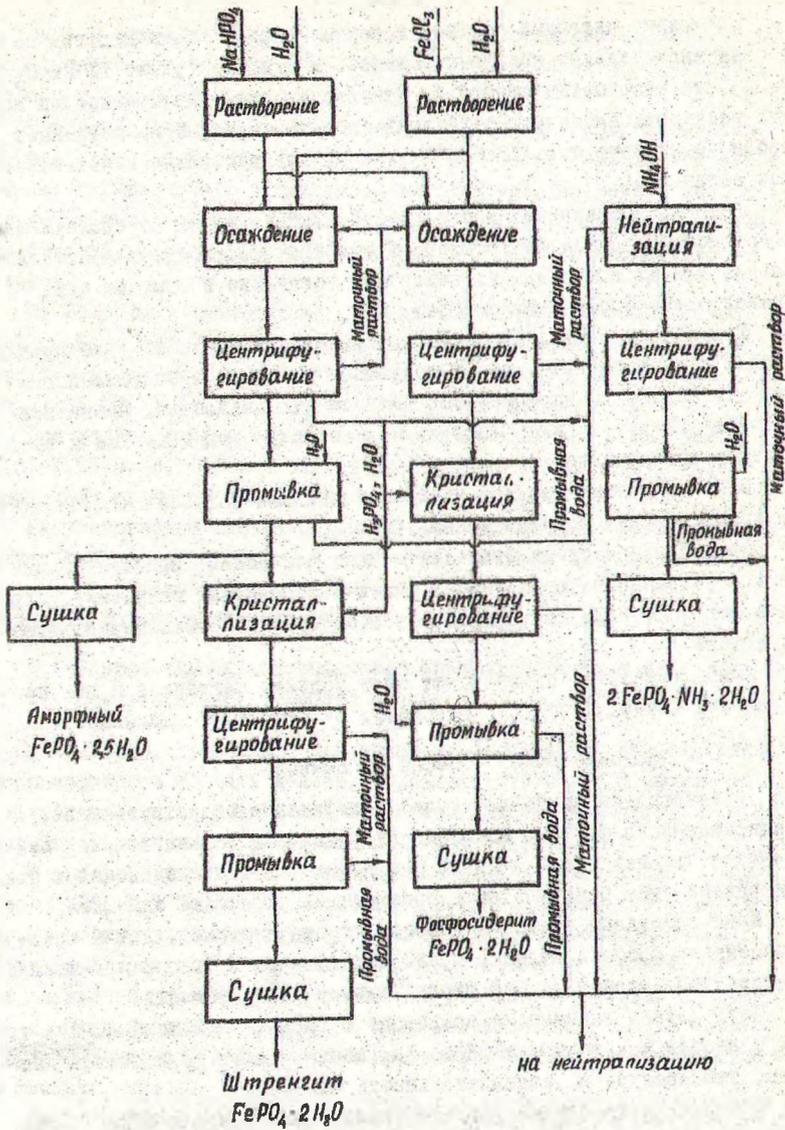


Рис. Принципиальная технологическая схема получения гидратов фосфатов железа.

трудно отделяемой от маточного раствора.

Величина pH среды при кристаллизации катварисцита равна 0,95-1,1.

Варисцит кристаллизуется из разбавленных по P_2O_5 растворов, приготовленных из различных алюминий- и фосфорсодержащих исходных компонентов, при величине pH среды 1,6 - 1,9.

Выявлено влияние продолжительности синтеза на образование варисцита и метаварисцита. Отмечено, что кристаллизации данных гидратов предшествует образование промежуточных гидратированных фаз состава $AlPO_4 \cdot XH_2O$, где $X < 2$, которые затем переходят в стабильные модификации состава $AlPO_4 \cdot 2H_2O$.

Продолжительность синтеза метаварисцита и варисцита равна 48-49 часов при температуре 80-100°C.

Промышленное получение модификаций трехзамещенного фосфата алюминия возможно осуществить по схеме, показанной на рис.

Первый этап процесса - взаимодействие $Al(OH)_3$ с H_3PO_4 - проводят в реакторе с мешалкой, в который подают оба реагента. Температура в реакторе поддерживается в интервале 50-80°C.

Второй этап процесса получения заключается в кристаллизации варисцита и метаварисцита. При этом контролируемые параметрами являются концентрация P_2O_5 в растворе, pH среды, температура и продолжительность синтеза.

Полученные кристаллические продукты далее подвергают обычным операциям: центрифугированию, промывке и сушке.

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА И ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ТРЕХЗАМЕЩЕННЫХ ОРТОФOSФАТОВ МЕТАЛЛОВ

В технологии и препаративной химии, наряду с исходными гидратами, широко применяются и продукты их полной или частичной дегидратации. Поэтому одним из этапов работы явилось изучение механизма галужения безводных фосфатов алюминия, железа, никеля и кобальта из их гидратов.

Последовательность и характер процессов, протекающих при нагревании трехзамещенных фосфатов указанных металлов, определял с использованием методов ДТА, ТГА, рентгенофазового, ИК-спектроскопического, изотермического нагревания и электронной микроскопии.

Для определения анионного состава продуктов термической обработки гидратов трехзамещенных фосфатов применяли метод качественной и количественной бумажной хроматографии. Перевод в раствор анионов фосфатов железа осуществляли с помощью сульфида натрия;

фосфатов алюминия - фторида натрия; фосфатов кобальта и никеля - N-катионитом Дауэко - 50. Были подобраны условия растворения. Хроматографирование проводили в разработанном нами кислом растворителе.

Термическая дегидратация гидратов трехзамещенного фосфата железа

Установлено, что обезвоживание трехзамещенных фосфатов железа сопровождается глубокими структурными превращениями ортофосфатного аниона с образованием сложных по составу и строению безводных продуктов.

Согласно полученным данным, дегидратация штрэнгита при атмосферном давлении заканчивается в области 300-350⁰С с образованием промежуточной кристаллической фазы, изоструктурной тридимиту. В вакууме этот процесс заканчивается при температуре 240-270⁰.

В случае фосфосидерита процессы, связанные с его обезвоживанием при атмосферном давлении, заканчиваются в области 350-400⁰, а в вакууме на 70-50⁰ ниже. Продуктом обезвоживания является кристаллическая фаза, структура которой отлична от тридимитоподобной.

Аморфный трехзамещенный фосфат железа $FePO_4 \cdot 2,5H_2O$ при атмосферном давлении обезвоживается в области температур 80-320⁰, в вакууме - 60-270⁰. Продукты термической обработки $FePO_4 \cdot 2,5 H_2O$ представляют собой рентгеноаморфную фазу, которая кристаллизуется в интервале температур 480-550⁰ с образованием тридимита, переходящего с повышением температуры в кварцеподобную фазу. Перестройка промежуточных кристаллических фаз в кварцеподобную при сравнительно высоких температурах (700⁰) характерна и для процессов термической обработки штрэнгита и фосфосидерита.

С помощью метода бумажной хроматографии установлено, что особенность процесса обезвоживания гидратов трехзамещенного фосфата железа является полимеризация ортофосфата с образованием пиррофосфат-ионов и усложнение анионного состава с повышением температуры. Полимеризация фосфатного аниона, наблюдаемая при дегидратации фосфатов железа, является, очевидно, следствием проявления свойств воды, которые зависят от характера ее взаимодействия с катионом и анионом в решетке гидрата.

Для оценки состояния воды в трехзамещенных фосфатах железа изучены ИК-спектры штрэнгита, его дейтероаналога, фосфосидерита и продуктов их обезвоживания.

Спектры обеих модификаций трехзамещенного фосфата железа имеют ряд общих черт в области полос поглощения валентных и деформационных колебаний PO_4^{-3} -иона, но существенно отличаются в области колебаний H_2O .

Смещение полос валентных колебаний OH-групп в низкочастотную область в спектре штрэнгита (3220, 3100, 2980 cm^{-1}) и фосфоидерита (3390, 3130 cm^{-1}) показывает, что молекулы воды претерпевают весьма сильные искажения под влиянием иона железа, как сильного комплексообразователя и фосфат-иона, как аниона с выраженными протон-акцепторными свойствами.

Кроме того, в спектре штрэнгита наблюдается узкая и довольно интенсивная полоса валентных колебаний групп OH с максимумом 3560 cm^{-1} , которая является одним из признаков присутствия гидроксильных групп в его структуре. Деформационные колебания групп OH в спектре штрэнгита проявляются при 880 cm^{-1} . В области деформационных колебаний H_2O наблюдается широкая, малоинтенсивная полоса с максимумом при 1650 cm^{-1} и небольшим перегибом с низкочастотной стороны.

На основании структурных и полученных ИК-спектроскопических данных о состоянии воды в структуре штрэнгита можно полагать, что одна молекула воды в ней находится в диссоциированной, а другая, сильно возмущенная H-связью, в молекулярной форме. Вследствие этого в штрэнгите один протон может быть связан в ионе гидроксония H_3O^+ или в группах HPO_4^{-2} .

Отсутствие полос в области деформационного поглощения, характерного для ионов гидроксония и образование конденсированной формы фосфата при обезвоживании штрэнгита позволяет судить о наличии в его структуре, скорее, групп HPO_4^{-2} чем H_3O^+ .

Отсюда частично нивелируется разница между кристаллизационной и конституционной водой и такое соотношение должно приобретать свойства кислотной соли.

Отличия между спектрами штрэнгита и фосфоидерита в области валентных и деформационных колебаний OH-групп является одним из признаков различного состояния воды в их структуре.

На основании полученного ИК-спектра фосфоидерита можно заключить, что вода в нем присутствует в форме молекул, которые, однако, участвуют в образовании довольно сильных водородных связей. Такое состояние воды в исходной соли обеспечивает при благоприятных условиях принципиальную возможность ее проталигической диссоциации. Одним из таких условий является нагревание фосфоидерита

при его дегидратации.

Геометрическое положение и энергетическое состояние молекул воды, обусловленное пространственной структурой решетки кристаллогидратов, являются причиной некоторых различий в химизме процесса и структуре промежуточных продуктов термической дегидратации штренгита и фосфосидерита.

Так, исследование анионного состава продуктов изотермического обезвоживания фосфосидерита и штренгита при 180 и 250° показало, что максимальная степень образования пирофосфата соответствует максимальному удалению воды из исходных гидратов. При дальнейшем изотермическом нагревании обезвоженных образцов количество пирофосфата — иона в них, в случае штренгита, уменьшается, а ортофосфата увеличивается.

Объяснением этого факта может быть следующее. Отделение воды от штренгита идет как за счет гидроксогрупп, входящих в состав соединения, так и за счет удаления конституционной воды из HPO_4^{2-} , что и приводит к образованию на первых этапах дегидратации пирофосфат-группы с выделением рентгеноаморфной окиси железа. (Последняя экспериментально обнаруживается только визуально в случае дегидратации штренгита по изменению цвета образцов от серовато-белого (исходный штренгит) до зелено-желтого цвета при нагреве образцов в области температур 180-250° и косвенно подтверждается присутствием в этой области температур аморфной фазы на электронномикроскопических снимках продуктов нагревания штренгита).

При благоприятных условиях, которыми в данном случае является нагрев 180-250°, становится возможным их взаимодействие с образованием ортофосфата железа. Процесс взаимодействия, как правило, до конца не доходит и осуществляется весьма медленно, поэтому не регистрируется на кривой ДТА (возможность взаимодействия окисей металла с полифосфатами была доказана в специально поставленных опытах). При обезвоживании фосфосидерита, согласно энергетическому и геометрическому состоянию воды в его структуре, следует также ожидать образования окиси железа и, следовательно, взаимодействия ее с полифосфатными анионами. Однако результаты по исследованию количественного анионного состава продуктов обезвоживания фосфосидерита не подтверждают такого взаимодействия, как в случае дегидратации штренгита.

С другой стороны, нам не удалось обнаружить в продуктах обезвоживания фосфосидерита индивидуальной окиси железа. Наличие таких данных может служить указанием на образование при дегидратации

фосфосидерита сложной по составу и строению промежуточной фазы, например, типа твердого раствора.

С прохождением реакции между пирофосфат-ионом и рентгеноаморфной окисью железа связано, очевидно, наблюдаемое изменение состава и структуры продуктов дегидратации штрэнгита в более широком интервале температур, чем в случае продуктов дегидратации фосфосидерита.

Согласно данным рентгенофазового анализа в процессе изотермического обезвоживания штрэнгита при 180 и 250⁰ наблюдается образование структуры тридимитоподобной фазы безводного фосфата железа и последующее ее разрушение, которое фиксируется на рентгенограммах уменьшением интенсивности и количества линий, а также их некоторой размытостью.

Для образцов фосфосидерита после их полного обезвоживания отмечено осуществление стабильной промежуточной кристаллической фазы в широком интервале температур.

Конечным продуктом термической обработки гидратов трехзамещенного фосфата железа является кварцеподобная фаза безводного фосфата железа, в гнионный состав которой, кроме орто- и пирофосфатных анионов, входят и более высококонденсированные фосфаты. Наличие последних, очевидно, обусловлено протеканием процесса полимеризации PO_4^{-3} и $\text{P}_2\text{O}_7^{-4}$ -анионов при термической обработке промежуточных продуктов дегидратации, не содержащих в своем составе воду, с образованием полимерных цепей, состоящих из фосфатных тетраэдров (искаженных).

Это предположение подтверждается специфичностью строения кристаллов FePO_4 , AlPO_4 и VPO_4 , вследствие чего, в литературе, они отнесены к сетчатым полимерам.

С присутствием полимерных цепей, состоящих из фосфатных тетраэдров, по-видимому, связан и вид ИК-спектров продуктов обжига штрэнгита и фосфосидерита. Расширение области интенсивного поглощения в сторону высоких частот вплоть до 1300-1400 cm^{-1} , не характерную для колебания иона PO_4^{-3} , может быть обусловлено проявлением и наложением колебания цепи в молекулах полимерных соединений.

Можно предположить о наличии в высокотемпературных продуктах обжига трехзамещенных фосфатов железа и свободной кристаллической окиси железа, которая в случае образцов фосфосидерита, может выделяться в индивидуальную фазу вследствие перестройки структуры промежуточного продукта дегидратации в структуру кварца. Трудность ее идентификации связана как с небольшими количествами (1-2%), так и с совпадением рентгенографических данных для окиси железа и кварце-

подобной фазы.

В диссертации приведены также температурные интервалы фазовых превращений, происходящих при нагревании гидратов трехзамещенных фосфатов железа в политермическом и изотермическом режимах, что представляет определенный практический интерес.

Термическая дегидратация гидратов трехзамещенного фосфата алюминия

Результаты термогравиметрического и термогравиметрического исследования показали, что процессы, связанные с обезвоживанием варисцита и метаварисцита заканчиваются в области 200-250°. Дегидратация данных соединений в вакууме ($p=10^{-1}$ мм рт.ст.) наблюдается уже при комнатной температуре.

При обезвоживании варисцита и метаварисцита образуются продукты, содержащие конденсированную форму фосфата и по структуре аналогичные модификациям Al_2O_3 .

Установлено, что на полимеризацию фосфатного аниона варисцита и метаварисцита практически не оказывают влияния такие условия эксперимента, как осуществление дегидратации в вакууме. Это свидетельствует о том, что разрушение исходного фосфатного аниона обусловлено внутримолекулярными процессами очень сильного взаимодействия катиона и аниона с водой.

Сопоставление ИК-спектров варисцита и метаварисцита со спектрами штеренгита и фосфосидерита в области валентных и деформационных колебаний OH-групп указывает на их большое сходство, что является признаком аналогичности состояния воды в их структурах.

В результате этого можно полагать, что в случае варисцита возможна протолитическая диссоциация молекулы воды уже в исходном состоянии, вследствие чего его состав можно представить как комплекс типа $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \text{HPO}_4$ в то время как в метаварисците молекулы воды находятся в сильно возмущенном "преддиссоциированном" состоянии, которое обеспечивает принципиальную возможность перехода протона воды к аниону

Такое состояние воды в гидратах трехзамещенного фосфата алюминия приводит при их дегидратации к протеканию процесса полимеризации ортофосфата и, очевидно, выделению гидроксидов металлов, превращающихся с повышением температуры в оксид. Однако подтвердить наличие оксида алюминия в виде индивидуальной фазы в продуктах обезвоживания варисцита и метаварисцита не удалось, что может быть вызвано, как небольшими количествами этой фазы, так и возможным

внедрением Al_2O_3 в решетку кристаллической фазы безводного фосфата алюминия.

ИК-спектры продуктов обезвоживания варициты и метаварициты по своему характеру напоминают спектры кварцеподобной фазы с 3а - водного фосфата железа, имеющего, по нашим наблюдениям, мономерное строение.

Образование безводного фосфата алюминия, изоструктурного тридимиту и кварцу при более низких температурах, чем при термической обработке трехзамещенных фосфатов железа, связано, очевидно, с различной координацией железа и алюминия по кислороду, которая влияет на возникновение кремнеземоподобных каркасных гетероэвалентных структур.

Таким образом, данные, полученные при исследовании процессов дегидратации трехзамещенных фосфатов железа и алюминия могут свидетельствовать о некотором схожем развитии данных реакций. Особенностью течения процесса обезвоживания указанных гидратов, вследствие специфики свойств молекул воды в их структуре, является образование безводных продуктов брутто-состава $Fe(Al)_2O_3 \cdot P_2O_5$, представляющих полимерные соединения, состоящие из цепных групп P-O-P.

Причиной более низкой термической устойчивости фосфатов алюминия по сравнению с гидратами трехзамещенного фосфата железа является, по-видимому, слабое взаимодействие катион-вода, на которое влияют поляризующие и электроноакцепторные свойства катиона, т.е. его размер, заряд и структура электронных оболочек.

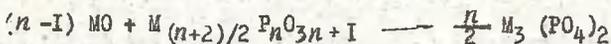
Термическая дегидратация кристаллогидратов трехзамещенных фосфатов никеля и кобальта

Результаты термического анализа свидетельствуют о том, что обезвоживание $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ протекает стабильно и заканчивается в области температур 520-550°C для $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и 750-780°C - для $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$.

Удаление воды сопровождается появлением конденсированной формы ортофосфатного аниона и приводит к образованию аморфной твердой фазы, которая имеет переменный состав и, по-видимому, не распадается на отдельные компоненты, пока в ее составе присутствуют даже небольшие количества воды.

Показано, что в состав данной фазы входит орто-, пиро-, триполи- и тетраполифосфаты никеля и кобальта, а также гидроксид соответствующего металла.

Момент окончания удаления воды совпадает с началом экзотермического эффекта, который обусловлен кристаллизацией аморфной фазы с образованием безводных фосфатов никеля и кобальта. При этом наблюдается упрощение анионного состава образцов, что обусловлено взаимодействием между полифосфатами и оксидом никеля и кобальта.



Для фосфата кобальта данная реакция доходит до конца, а для никеля характеризуется образованием смеси трехзамещенного фосфата (основной компонент) и непрореагировавших примесей оксида и пирофосфата в эквивалентных количествах.

Установлено, что причиной многостадийности и особенностей получения безводных трехзамещенных фосфатов никеля и кобальта является значительная величина энергии связи молекул воды в кристаллогидратах с катионом и анионом, которая оказывает существенное влияние на процесс дегидратации трехзамещенных фосфатов данных металлов.

На основании ИК-спектров $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8 H_2O$ и $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8 H_2O$ можно судить о наличии в их структуре прочных водородных связей.

Такое состояние воды в трехзамещенных фосфатах указанных металлов создает предпосылки для диссоциации части молекул воды, следствием чего и является полимеризация ортофосфатного аниона и образование гидроксида металла.

Общие закономерности процессов дегидратации исследуемых фосфатов

Гидратированные трехзамещенные фосфаты алюминия, железа, никеля и кобальта характеризуются ступенчатостью удаления из них воды. Причиной этому служит различие в энергии связей воды в гидрате.

Особенностью реакций термической дегидратации средних фосфатов алюминия, железа, никеля и кобальта является полимеризация ортофосфатного аниона и образование весьма сложных по составу и строению продуктов обезвоживания.

Установлено, что закономерности физико-химических превращений, происходящих с трехзамещенными фосфатами указанных металлов при их нагревании, могут быть использованы в решении отдельных вопросов, как, например, для приготовления многих технических материалов с заранее заданными свойствами.

Так, знание интервала температур устойчивости аморфной фазы, получаемой при дегидратации $FePO_4 \cdot 2,5 H_2O$,

$M_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и $CO_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ имеет важное значение, так как позволяет разработать способы получения пигментов, ламинафоров и, как будет показано ниже, активных катализаторов.

Полученные данные о процессе и продуктах термической дегидратации трехзамещенных фосфатов железа и алюминия могут быть использованы в технологии получения термически устойчивых неорганических полимеров, обладающих ценными свойствами.

ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ ДЕГИДРАТАЦИИ ГИДРАТОВ ТРЕХЗАМЕЩЕННОГО ФОСФАТА ЖЕЛЕЗА

Для интенсивного развития ряда отраслей химической промышленности важное значение приобретает выявление новых активных катализаторов и изучение природы их каталитической активности и специфичности действия в зависимости от их состава, структуры, кислотности.

С точки зрения кислотно-основного катализа перспективными катализаторами следует считать продукты обезвреживания фосфатов многих металлов. Подтверждением этому являются результаты ряда работ, которые позволяют рекомендовать некоторые фосфаты как исходное сырье для приготовления катализаторов, используемых в препаративных целях, и как активных промоторов в смешанных катализаторах.

В данной работе, в частности, на основе продуктов дегидратации трехзамещенных фосфатов железа, были приготовлены катализаторы для реакции изомеризации α -пинена.

Выбор данной реакции обусловлен ее практической значимостью; в результате каталитической изомеризации α -пинена можно получить ценный и дефицитный продукт - камфен.

Катализаторы получали путем дегидратации трехзамещенных орто-фосфатов железа, в основном аморфного $FePO_4 \cdot 2,5H_2O$ и кристаллического $FePO_4 \cdot 2H_2O$, представляющего собой смесь штенгита и фосфодерита, и применяли свежеприготовленными.

Каталитическую изомеризацию α -пинена проводили на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора. Скорость пропускания α -пинена 3-5 мл/час, количество катализатора по отношению к α -пинену - 1:10, объем катализатора - 5 мл при внутреннем диаметре изомеризатора 0,5 см.

Продукты реакции изомеризации анализировали на хроматографе ХТ-63 на трех фазах различной полярности.

Идентификацию компонентов изомеризата проводили методом подска-

206/ср

И. В. ШИШЕВ, С. И. КУРОВА
г. Минск, Свердлова, 18

док и путем сравнения времени удерживания образовавшегося компонента и известного вещества.

Исследование превращений α -пинена в присутствии
продуктов дегидратации трехзамещенных фосфатов железа

Термическая изомеризация α -пинена. Были проведены опыты термической изомеризации α -пинена без катализатора.

Установлено, что заметное образование моноциклических и бициклических терпенов наблюдается при температурах, превышающих температуру его кипения ($155,6^{\circ}\text{C}$). Степень превращения α -пинена, равная 4,5% при 160° увеличивается до 10% при 250°C .

Поисковые опыты изомеризации α -пинена в присутствии продуктов обезвоживания трехзамещенных фосфатов железа показали, что процесс может идти в трех направлениях: с образованием моноциклических (дипентен, α -терпинен, терпинолен и др.), бициклических (β -пинен, камфен) и полимерных терпенов, что обусловлено рядом факторов, таких как температура приготовления катализатора и его гидратность, природа катализатора, температура изомеризации.

Исследование влияния остаточной гидратности продуктов обезвоживания на их каталитические свойства. Найдено, что с уменьшением гидратности катализаторов, применяемых при изомеризации α -пинена, выход моноциклических и полимерных продуктов уменьшается, а бициклических растет.

Согласно литературным данным, тенденция к образованию моноциклических терпенов наблюдается при изомеризации терпеновых углеводородов в присутствии катализаторов, проявляющих свойства сравнительно сильной кислоты, у которой концентрат протонных желез и они прочно удерживаются катализатором. Такие свойства, в случае применения продукта дегидратации трехзамещенных фосфатов железа, проявляются при их гидратности 1,5-1,0 моля H_2O , т.е. при наличии HPO_4^2 .

Продукты дальнейшего обезвоживания исходных трехзамещенных фосфатов железа очевидно представляют собой концентрированные слабые кислоты, в присутствии которых, по данным многих авторов, наблюдается преимущественное образование бициклических терпенов.

Так, изомеризация α -пинена в присутствии фосфатного катализатора, остаточная гидратность которого равна 0,2-0,05 моля H_2O , приводит к получению катализата, в котором лучшим из основных компонентов является бициклическое соединение - камфен.

Следует заметить, что при одной и той же остаточной гидратнос-

ти катализатора (0,2-0,05 моля H_2O), его активность, а также и селективность, в некоторой мере, определяются природой и условиями приготовления катализатора.

Замечено, что наибольшую активность проявляют рентгеноаморфные образцы катализатора, приготовленные обезвоживанием $FePO_4 \cdot 2,5 H_2O$. Более селективными оказались продукты дегидратации, приготовленные обезвоживанием гидратов трехзамещенных фосфатов железа в изотермических условиях ($t = 180^\circ$ $\tau = 1$ час).

Исследование влияния температуры изомеризации на каталитические превращения α -пинена. В качестве катализаторов использовали продукты дегидратации с количеством гидратной воды $\sim 0,15$ моля. Исследование изомеризации α -пинена в присутствии данного катализатора проводили в интервале температур $100-180^\circ$.

Количественный состав катализаторов, полученных изомеризацией α -пинена в области температур $100-160^\circ$, представлен в таблице. Выход камфена в пересчете на прореагировавший α -пинен при этих температурах достигает 75-85%.

При повышении температуры изомеризации до 180° степень превращения α -пинена увеличивается, однако в изомеризате появляется ряд дополнительных моноциклических и бициклических соединений, вследствие чего выход камфена снижается.

Из проведенных многочисленных опытов было установлено, что срок действия катализатора определяется такими факторами как объем продукции с единицы веса катализатора, продолжительность хранения катализатора после его обезвоживания, природа катализатора.

Показано, что свежеприготовленный аморфный катализатор при его нагрузке α -пиненом 1:10 не теряет активности 12-15 часов, после чего начинается его постепенное "утомление".

Существенным моментом при проведении процесса каталитической изомеризации α -пинена в камфен является также выбор конструкции изомеризатора, а именно его размеры, соотношение между длиной и шириной изомеризатора, расположение зоны катализатора и т.д.

Наличие таких экспериментальных данных, как степень превращения α -пинена в камфен, соотношение камфена и других изомерных продуктов катализата, регулируемое условиями проведения каталитической изомеризации, срок службы катализатора и т.д. послужило основой для принципиально положительного решения вопроса о разработке способа получения камфена в присутствии частично обезвоженных трехзамещенных фосфатов железа.

Существующий способ получения камфена заключается в катали...

Таблица

Презрение α -пинена в присутствии катализатора, приготовленного обезвоженным гидратом трехзамещенного ортофосфата железа при температуре 100° в течение часа (удельная влажность — 0,15 моля H₂O)

Температура камеризации	Содержание компонентов в смеси, %				Неизмени- рованные вещества	Доизмере- ны в % к катализату	Степень превращения α -пинена, %
	Моноклинические терпены	Базилинические терпены	камфен	α -пинен			
100	2,0	-	10,5	87,5	-	2,3	14,5
120	7,0	0,9	53,0	33,1	1,0	4,6	68,5
140	9,0	2,0	57,0	24,5	1,8	5,3	76,8
160	10,1	3,5	6,0	55,6	3,9	8,6	80,7
100	0,9	-	7,5	91,2	-	-	8,8
120	1,1	-	17,0	79,1	1,0	2,5	22,9
140	7,1	0,5	1,1	51,5	0,9	5,0	51,0
160	8,0	3,2	1,5	44,5	3,0	7,6	59,0

аморфный фосфат железа
кристаллический фосфат железа

ческой изомеризации α -пинена в присутствии титанового катализатора.

Основными недостатками существующего способа является: низкий выход камфена, многостадийность приготовления катализатора, длительность процесса получения камфена.

Сущность разработанного в данной работе нового способа заключается в том, что изомеризацию α -пинена проводят в прямоточных установках в присутствии продуктов дегидратации аморфного трехзамещенного фосфата железа, не требующих дополнительной стадии активации.

Применение для каталитической изомеризации α -пинена прямо-точных установок позволяет проводить процесс непрерывно и значительно его интенсифицировать, а также повысить производительность технологического оборудования. Кроме того, вследствие непрерывной изомеризации α -пинена, состав катализата практически постоянный и не изменяется во времени. Это позволит автоматизировать процесс и получать продукт постоянного состава.

На основании экспериментальных данных, полученных в работе, предложена технологическая схема получения камфена, которая может быть положена в основу проектирования ползаводской установки.

Наличие двух изомеризаторов в схеме обеспечивает как бесперебойность процесса каталитической изомеризации, так и возможность приготовления катализатора путем обезвоживания $\text{FePO}_4 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$, непосредственно в изомеризаторах.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы процессы получения аморфного и кристаллических модификаций трехзамещенного фосфата железа. Установлена гидратность данных соединений. Найдены условия (рН, температура, продолжительность) синтеза гидратов трехзамещенных фосфатов железа.

2. На основании лабораторных и опытно-промышленных испытаний разработана принципиальная технологическая схема промышленного производства гидратов трехзамещенного фосфата железа. Предложен способ утилизации маточного раствора путем его нейтрализации аммиаком, позволяющий получать в качестве побочного продукта аммонийный фосфат железа.

3. Исследованы условия и способы получения кристаллогидратов трехзамещенного фосфата алюминия (варисцита и метаварисцита). Показана возможность их получения в промышленных условиях.

4. Разработана методика и условия перевода труднорастворимых

продуктов дегидратации фосфатов алюминия, железа, никеля и кобальта в раствор.

5. Изучена последовательность процессов, происходящих при обезвоживании средних фосфатов алюминия, железа, никеля и кобальта с использованием методов термографии, термогравиметрии, рентгенофазового, химического, бумажнохроматографического анализов, инфракрасной спектроскопии и электронной микроскопии. Предложена схема фазовых превращений, протекающих при термической обработке гидратов трехзамещенного фосфата железа при атмосферном давлении и в вакууме.

6. Установлено, что процесс дегидратации трехзамещенных фосфатов алюминия, железа, никеля и кобальта сопровождается полъконденсацией ортофосфатного аниона, что связано с сильным искажением молекул воды в их структуре под влиянием поля катиона и водородной связи с фосфатным анионом.

7. Анализ ИК-спектров штренгита и его дейтероаналога, фосфосидерита, варисцита, метаварисцита показал, что состояние воды в орторомбической модификации этих фосфатов существенно отличается от такового в моноклинной модификации. В силу структурных особенностей в штренгите и варисците предположено наличие диссоциированной молекулы воды уже в исходном состоянии, в то время как фосфосидерит и метаварисцит содержат молекулярную воду в сильно возмущенном "преддиссоционном" состоянии.

8. Установлены основные закономерности и химизм процессов получения безводных фосфатов железа и алюминия. Показаны отличия в строении промежуточных продуктов дегидратации штренгита, фосфосидерита, варисцита и метаварисцита. Высказано предположение о полимерном строении продуктов термической обработки, аналогичном модификациям SiO_2 .

9. Показана особенность процессов дегидратации трехзамещенных фосфатов никеля и кобальта. Установлены состав и температурные интервалы существования рентгеноаморфной фазы, образующейся при обезвоживании исходных гидратов.

10. Установленные закономерности и особенности процессов дегидратации исследованных трехзамещенных фосфатов металлов использованы в решении вопроса получения катализаторов для кислотно-основного катализа.

11. Исследованы каталитические свойства продуктов дегидратации трехзамещенного фосфата железа на примере реакции изомеризации α -пинена. Выявлен ряд факторов, обуславливающих направление

денной реакции. Показано влияние гидратности катализатора на получение моноциклических и бициклических соединений.

12. Найдены условия каталитической изомеризации α -пинена в камфен с выходом последнего 75-85%. Газраб. тан способ получения камфена и предложена принципиальная технологическая схема его производства.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы

1. Л.Н.Щегров, В.В.Печковский, Л.С.Ещенко. Узб.хим.журнал, №6, 14 (1968).
2. Л.Н.Щегров, В.В.Печковский, Л.С.Ещенко. Доклады АН СССР, 184, 2, 391 (1969).
3. Л.Н.Щегров, В.В.Печковский, Л.С.Ещенко. Ж.прикл.химии, 42, 7, 1451 (1969).
4. Л.С.Ещенко, Л.Н.Щегров, В.В.Печковский. Тр. I координ. совещ. по химии и техн. фосфорных солей, Л., ЛенНИИгипрохим, 1971.
5. Л.С.Ещенко, Л.Н.Щегров, В.В.Печковский. Ж.неорган.химии, 16, 3031 (1971).
6. Л.Н.Щегров, В.В.Печковский, Л.С.Ещенко. Ж.неорган.химии, 17, 954 (1972).
7. Л.С.Ещенко, Л.Н.Щегров, В.В.Печковский, А.Б.Устимович. Ж.неорган.химии, 18, 909 (1973).
8. В.В.Печковский, Л.Н.Щегров, Л.С.Ещенко. Тезисы 3-го Всесоюзного совещания по фосфатам. Рига "Зичатне", 1971.
9. В.В.Печковский, Л.С.Ещенко, Л.Н.Щегров, Ю.П.Клюев, И.В.Петрашнь. Тезисы УШ Всесоюзной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений, Одесса, 1972.
10. Л.Н.Щегров, В.В.Печковский, Л.С.Ещенко, Е.А.Фомина. Авт.свид. СССР № 390019 от 31.08.1972 г.
11. В.В.Печковский, Л.С.Ещенко, Л.Н.Щегров, Ю.П.Клюев, И.В.Петрашнь, А.П.Силин, В.М.Сычева. Положительное решение Комитета по делам изобретений от 7/У1-73 г. по заявке № 1737682/23-4.

Основное содержание диссертации должно и опубликоваться в тезисах докладов следующих совещаний

- I. I Координационное совещание по проблемам фосфора, термической фосфорной кислоты и фосфорных солей, Ленинград, 1969 г.

2. УШ Всесоюзная конференция по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений, Одесса, 1972 г.
3. Ш Всесоюзное совещание по фосфатам, Рига, 1971 г.
4. Научный семинар в Институте общей и неорганической химии АН БССР, ноябрь, 1972 г.
5. Научно-техническая конференция Белорусского технологического института им. С.М.Кирова, в апреле 1969, 1971, 1972 г.г.

Зак. 566 Тир. 70 экз. 10 экз. Объем I, I л. 22.X.73г.
Отпечатано в ИТИ им.С.М.Кирова г. Минск, Свердлова 13.