

УДК 661.635.5:546.723

ПРОДАН И. Е., ЕЩЕНКО Л. С., ПЕЧКОВСКИЙ В. В.<sup>1</sup>ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ ФОСФАТОВ ЖЕЛЕЗА  
НА ИХ СОСТАВ И СВОЙСТВА

С помощью метода индифферентного компонента исследовано влияние условий осаждения, старения и промывки аморфных ортофосфатов железа на их состав и величину удельной поверхности. Показана роль вторичных процессов в образовании аморфных фосфатов железа различного состава и структуры.

Расширение областей применения фосфатов металлов требует осуществления направленного синтеза этих солей, которые должны обладать заранее заданными физико-химическими свойствами и определенной структурой. Реакции химического осаждения фосфатов многовалентных металлов из растворов обычно протекают при больших пересыщениях вдали от равновесия, что создает условия для образования нестабильных аморфных осадков, обладающих высокоактивной поверхностью и склонных к дальнейшим необратимым структурным превращениям. Синтез фосфатов является, как правило, сложным, многостадийным процессом, включающим не только стадию первоначального образования твердой фазы, но и стадии старения осадков при их взаимодействии с маточным раствором, промывки и термообработки. Однако данные о комплексном исследовании всех стадий процесса получения аморфных фосфатов в литературе практически отсутствуют. В работах [1–3] описаны различные условия осаждения аморфных ортофосфатов железа(III) переменного состава, изменение свойств и структуры которых оценивали без учета процессов, протекающих при старении и промывке осадков, что, по-видимому, является одной из причин невозможности многих результатов.

Целью данной работы явилось изучение влияния условий осаждения, старения и промывки аморфных ортофосфатов железа на их состав и структурно-адсорбционные свойства.

Фосфаты железа осаждали непрерывным способом из 1 моль/л растворов сульфата железа и фосфорной кислоты аммиаком при мольном соотношении  $Fe_2O_3 : P_2O_5$  в исходной смеси, равном 1, комнатной температуре и постоянных значениях pH. Осадки отделяли от маточных растворов фильтрованием, подвергали промывке, либо анализировали без предварительного контакта с водой.

Для анализа образцов был использован метод индифферентного компонента [4, 5], позволяющий определять состав тонкодисперсных твердых фаз с учетом их главной особенности — высокой сорбционной способности, искажающей данные обычного химического анализа. Осадки отжимали под прессом и в виде тонких пластинок помещали в растворы индифферентного компонента различной концентрации. В качестве индифферентного компонента применяли хлористый натрий [4, 5]. После установления сорбционного равновесия (7 сут) проводили анализ жидкой и твердой фаз каждой пробы по методу остатков [4]. Так как при заданных условиях синтеза возможно образование аммонийных фосфатов железа, то исследуемая система рассматривалась как пятикомпонентная  $Fe_2O_3 - P_2O_5 - NH_3 - H_2O - NaCl$ . Содержание  $NaCl$  определяли меркуриметрически с нитропруссидом [6],  $Fe_2O_3$  и  $P_2O_5$  — методом дифференциальной фотометрии [7],  $NH_3$  — отгонкой со щелочью.

Данные анализа системы  $Fe_2O_3 - P_2O_5 - NH_3 - H_2O - NaCl$

Таблица 1

№ пробы	Жидкая фаза, %		Твердая фаза, %				Вычислено по данным анализа, %				Состав твердой фазы Мольное соотношение $Fe_2O_3 : P_2O_5 : NH_3 : H_2O$	Величина предельной адсорбции NaCl, %	
	NaCl	$NH_3$	$Fe_2O_3$	$P_2O_5$	$NH_3$	$Fe_2O_3$	$P_2O_5$	$NH_3$	$H_2O$				
	τ, ч	старение	промывка	$V_{H_2O}^*$ , мл/г	$Fe_2O_3$ , %	$P_2O_5$ , %	$NH_3$ , %	$H_2O$ , %	$Fe_2O_3$	$P_2O_5$	$NH_3$	$H_2O$	
1	8,72	0,030	5,57	0	17,64	16,14	0,34						
2	11,83	0,035	7,39	0	17,24	15,77	0,33						
3	14,70	0,035	8,70	0	17,38	15,95	0,33						
4	19,58	0,040	11,08	0	18,04	16,52	0,33						

+2,73

Влияние условий осаждения, старения и промывки аморфных фосфатов железа на их состав и структурно-адсорбционные свойства

Таблица 2

рН осажде-ния	Условия синтеза			Состав осадков										S <sub>уд.</sub> , мг/г
	старение		промывка	по методу индифферентного компонента					по химическому анализу					
	τ, ч	φН среды	$V_{H_2O}^*$ , мл/г	$Fe_2O_3$ , %	$P_2O_5$ , %	$NH_3$ , %	$H_2O$ , %	Мольное соотношение $Fe_2O_3 : P_2O_5 : NH_3 : H_2O$	$Fe_2O_3$ , %	$P_2O_5$ , %	$NH_3$ , %	$H_2O$ , %	Мольное соотношение $Fe_2O_3 : P_2O_5 : NH_3 : H_2O$	Величина предельной адсорбции NaCl, %
3,0	0	3,00	0	36,37	33,47	0,28	29,88	0,96 : 1,00 : 0,07 : 7,04	0,96 : 1,00 : 0,07 : 7,04	0,91 : 1,00 : 0,76 : 7,06	0,91 : 1,00 : 0,76 : 7,06	1,27		
	5	2,90	0	38,14	33,41	0,48	27,97	1,02 : 1,00 : 0,12 : 6,60	1,02 : 1,00 : 0,12 : 6,60	0,98 : 1,00 : 0,98 : 6,12	0,98 : 1,00 : 0,98 : 6,12	1,67		
	24	2,80	0	38,75	32,90	0,49	27,86	1,05 : 1,00 : 0,12 : 6,68	1,05 : 1,00 : 0,12 : 6,68	0,98 : 1,00 : 0,92 : 5,56	0,98 : 1,00 : 0,92 : 5,56	1,52		
	48	2,75	0	39,53	33,13	0,54	26,80	1,06 : 1,00 : 0,14 : 6,38	1,06 : 1,00 : 0,14 : 6,38	1,00 : 1,00 : 0,72 : 5,62	1,00 : 1,00 : 0,72 : 5,62	1,45		
	0	3,00	100	—	—	—	—	—	—	1,08 : 1,00 : 0,08 : 5,35	1,08 : 1,00 : 0,08 : 5,35	—		
4,0	0	4,00	100	—	—	—	—	—	—	1,10 : 1,00 : 0,28 : 5,48	1,10 : 1,00 : 0,28 : 5,48	—		
5,0	0	5,00	0	36,54	33,62	0,63	29,21	0,97 : 1,00 : 0,16 : 6,85	0,97 : 1,00 : 0,16 : 6,85	0,93 : 1,00 : 1,50 : 6,60	0,93 : 1,00 : 1,50 : 6,60	2,73		
	0	5,00	45	37,89	34,14	0,55	27,42	0,99 : 1,00 : 0,14 : 6,53	0,99 : 1,00 : 0,14 : 6,53	0,95 : 1,00 : 0,98 : 5,40	0,95 : 1,00 : 0,98 : 5,40	3,27		
	0	5,00	50	40,35	33,82	0,55	25,28	1,06 : 1,00 : 0,14 : 5,90	1,06 : 1,00 : 0,14 : 5,90	1,02 : 1,00 : 0,68 : 5,36	1,02 : 1,00 : 0,68 : 5,36	4,81		
	0	5,00	100	—	—	—	—	—	—	1,12 : 1,00 : 0,46 : 4,78	1,12 : 1,00 : 0,46 : 4,78	—		
6,0	0	6,00	100	—	—	—	—	—	—	1,15 : 1,00 : 0,86 : 6,52	1,15 : 1,00 : 0,86 : 6,52	—		
7,0	0	7,00	0	30,85	33,59	0,76	25,80	1,06 : 1,00 : 0,19 : 6,60	1,06 : 1,00 : 0,19 : 6,60	1,02 : 1,00 : 1,48 : 4,92	1,02 : 1,00 : 1,48 : 4,92	3,43		
	5	6,95	0	40,86	34,33	0,64	24,17	1,06 : 1,00 : 0,16 : 5,55	1,06 : 1,00 : 0,16 : 5,55	1,02 : 1,00 : 1,54 : 4,94	1,02 : 1,00 : 1,54 : 4,94	3,92		
	24	6,90	0	40,97	34,13	0,62	24,28	1,07 : 1,00 : 0,15 : 5,61	1,07 : 1,00 : 0,15 : 5,61	1,03 : 1,00 : 0,15 : 5,61	1,03 : 1,00 : 0,15 : 5,61	3,65		
	0	7,00	100	—	—	—	—	—	—	1,21 : 1,00 : 1,06 : 6,92	1,21 : 1,00 : 1,06 : 6,92	—		
8,0	0	8,00	100	—	—	—	—	—	—	1,38 : 1,00 : 0,99 : 5,80	1,38 : 1,00 : 0,99 : 5,80	—		

\*  $V_{H_2O}$  — объем промывных вод на 1 г сухого осадка.

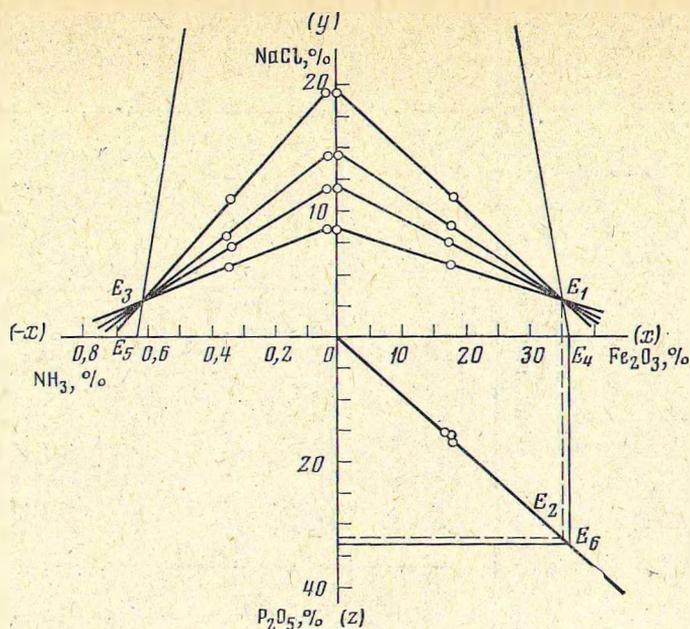


Диаграмма «состав — состояние — концентрация» системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O—NaCl}$

В табл. 1 приведены данные анализа по методу остатков фосфата железа, полученного осаждением при pH 5,0. По данным анализа построена диаграмма «состав — состояние — концентрация» [4], приведенная на рисунке. На верхнюю правую часть диаграммы нанесены точки, выражающие процентное содержание  $\text{NaCl}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в жидкой и твердой фазах каждой пробы. На нижней правой части показаны точки, отвечающие содержанию  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  в жидкой и твердой фазах. Для нахождения содержания  $\text{NH}_3$  в исследуемом фосфате использовали левую верхнюю часть диаграммы, на которую наносили точки, выражающие концентрацию  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{NH}_3$  в жидкой и твердой фазах. Через точки состава жидких и твердых фаз проводили прямые состава осадков. В верхней части диаграммы они пересекаются в общих точках  $E_1$  и  $E_3$ , что свидетельствует о достижении предельной адсорбции индифферентного компонента ( $\text{NaCl}$ ). Абсциссы точек  $E_1$  и  $E_3$  показывают содержание соответственно  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{NH}_3$  в твердой фазе, на поверхности которой находится адсорбированный слой других компонентов системы. Ордината точек  $E_1$  и  $E_3$  выражает величину практически предельной адсорбции  $\text{NaCl}$ . На нижней части диаграммы прямая состава осадков представляет собой линию, проведенную из начала координат через точки состава твердых фаз. Содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в исследуемом фосфате железа, содержащем адсорбированный слой других компонентов, определяется ординатой точки  $E_2$ , полученной пересечением прямой состава осадка с перпендикуляром, опущенным из точки  $E_1$ . Для нахождения истинного состава твердой фазы графическим способом из точки  $y$ , отвечающей 100% индифферентного компонента, через точки состава проб  $E_1$  и  $E_3$  проводили прямые до пересечения с осью абсцисс в точках  $E_4$  и  $E_5$ , из точки  $E_4$  опускали перпендикуляр до пересечения с прямой состава твердых фаз. Координаты точек  $E_5$  и  $E_6$  выражают истинное содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{NH}_3$  в осадке. Содержание химически связанной воды находили по разности

$$\% \text{H}_2\text{O} = 100 - (\% \text{Fe}_2\text{O}_3 + \% \text{P}_2\text{O}_5 + \% \text{NH}_3).$$

Аналогичные диаграммы были построены для других образцов, полученных при различных условиях осаждения, старения и промывки.

Кроме графического способа состав осадков был вычислен путем сов-

местного решения системы уравнений пучка прямых, проходящих через две данные точки и пересекающихся в третьей общей точке пространства [4]. Полученные данные о составе твердых фаз, найденные графическим способом и путем аналитического расчета, совпадали.

Результаты определения методом индифферентного компонента состава аморфных фосфатов железа, образующихся в процессе осаждения, старения и промывки осадков, приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, при мольном соотношении  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$  в исходном растворе, равном 1, в процессе осаждения образуются аморфные осадки, близкие по составу к гидрату среднего ортофосфата железа. Изменение pH осаждения от 3,0 до 7,0 ведет к росту соотношения  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$  в образцах от 0,96 до 1,05, а также, согласно химическому анализу маточных растворов, к уменьшению содержания несвязанных ионов железа и ортофосфатных анионов в жидкой фазе. Содержание аммиака в образцах изменяется при этом от 0,08 до 0,20 молей на 1 моль  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Согласно полученным данным, в исследуемых условиях осаждения образуются аммонийные фосфаты железа переменного состава. Поскольку содержание основных компонентов осадков в зависимости от pH осаждения изменяется в довольно узком интервале, то состав аморфных фосфатов, не подвергнутых старению и промывке водой, можно описать формулой  $\text{FePO}_4 \cdot 0,4\text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $n$  колеблется от 2,5 до 3,5.

Для сравнения в табл. 2 приведены составы рассмотренных образцов, найденные обычными методами химического анализа, которые, как видно из таблицы, отличны от данных, полученных с помощью метода индифферентного компонента. Различия в значениях мольных отношений  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$  в образцах, очевидно, связаны с адсорбцией на поверхности аморфных осадков железо- или фосфатсодержащих ионов, находящихся в маточном растворе. По данным метода индифферентного компонента, в состав аммонийного фосфата железа входит не более 0,2 молей  $\text{NH}_3$  на 1 моль  $\text{P}_2\text{O}_5$ . По данным же химического анализа, содержание аммиака в образцах — аммиака, входящего в состав химического соединения, и аммиака, прочно адсорбированного на поверхности. Эти результаты подтверждаются полученными ранее [8] данными о наличии двух экзотермических эффектов на кривых ДТА аморфных фосфатов железа, связанных с окислением двух различных по энергии связи форм аммиака.

Старение свежесожденных фосфатов железа осуществляли путем их выдерживания в маточном растворе при различных значениях pH и интенсивном перемешивании в течение определенного времени. Как видно из табл. 2, за время контакта осадка аморфного фосфата железа, полученного при pH 3,0, с маточным раствором происходит постепенное изменение его химического состава — увеличение соотношения  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$  от 0,96 до 1,05 и содержания аммиака от 0,08 до 0,14 молей на 1 моль  $\text{P}_2\text{O}_5$ , а также уменьшение pH реакционной смеси. В то же время состав осадка, полученного при pH 7,0, и pH среды изменяются весьма незначительно. Это можно связать с различной скоростью вторичных процессов в зависимости от pH и состава маточного раствора. В кислой среде в присутствии не связанных в твердую фазу железо- и фосфатсодержащих ионов должно протекать более интенсивное химическое взаимодействие осадка с маточным раствором, сопровождающееся процессами доосаждения, растворения и переосаждения мелких частиц. Старение аморфного фосфата железа в нейтральной среде и в условиях более полного осаждения не вызывает столь существенных изменений pH среды и состава осадков, что может свидетельствовать о достижении некоторого устойчивого равнове-

сия между осадком и маточным раствором и незначительности вторичных химических реакций.

Приведенные в табл. 2 данные показывают также влияние стадии промывки свежееосажденных аморфных фосфатов железа на их состав. В процессе промывки осадков независимо от pH их осаждения наблюдается сдвиг соотношения  $Fe_2O_3 : P_2O_5$  в образцах в область избыточного содержания  $Fe_2O_3$ , что свидетельствует о склонности аморфных фосфатов железа к гидролизу при взаимодействии с водой и частичном выделении фосфорной кислоты, которая обнаруживается в промывочных водах. При этом количество химически связанного аммиака, найденного по методу индифферентного компонента, практически не изменяется, а содержание адсорбированного аммиака уменьшается.

Изменение условий процесса получения аморфных фосфатов железа оказывает существенное влияние на их структурно-адсорбционные свойства, которые оценивались как по величине практически предельной адсорбции индифферентного компонента на поверхности осадков, так и по величине удельной поверхности высушенных образцов. Приведенные в табл. 2 данные для образцов, не подвергнутых старению и промывке, показывают, что в кислой среде образуются осадки с невысокой удельной поверхностью, а при увеличении pH осаждения наблюдается рост как удельной поверхности, так и величины предельной адсорбции NaCl. Это свидетельствует о том, что в кислой среде в условиях небольших пересыщений растворов происходит образование крупных частиц аморфного фосфата железа, а увеличение pH осаждения, обуславливающее возрастание степени пересыщения растворов, способствует образованию более мелкодисперсных осадков. Некоторое снижение величины удельной поверхности образцов, полученных при  $pH > 5,0$ , вероятно, связано с тем, что в этих условиях изменение степени пересыщения растворов становится незначительным и возрастает роль процесса агрегации образующихся частиц аммонийного фосфата железа.

Последующее взаимодействие осадков с маточным раствором также сопровождается изменениями их структурно-адсорбционных свойств. В начальный период старения (около 5 ч) происходит небольшое увеличение сорбционной способности осадков, а затем при более длительном контакте ее монотонное уменьшение. Это наблюдается для образцов, полученных при различных pH осаждения, и связано с процессами химического и физического старения. Увеличение удельной поверхности, по-видимому, связано с более интенсивным протеканием в начальный период старения процесса доосаждения аморфных частиц фосфата железа. При этом в кислой среде происходит главным образом укрупнение частиц, что ведет к незначительному изменению удельной поверхности образцов, в то время как в нейтральной среде на начальной стадии старения возможно доосаждение мелких частиц, сопровождающееся заметным ростом величины удельной поверхности продуктов без изменения их химического состава. При более длительном контакте осадков с маточным раствором протекание процессов агрегирования и переосаждения частиц ведет к некоторому упорядочению аморфной структуры и уменьшению величины удельной поверхности образцов.

Резкое увеличение сорбционной способности аморфных фосфатов железа независимо от pH их осаждения наблюдается в процессе промывки осадков. Так, величина удельной поверхности образца, полученного при pH 5,0, возрастает в результате его промывки от 90 до 211 м<sup>2</sup>/г. Это обусловлено тем, что при промывке происходит удаление адсорбированных осадками примесей, приводящее к освобождению их активной поверхности и уменьшению взаимодействия частиц при сушке.

#### Литература

1. Тарасова Д. В., Дзисько В. А., Каракчиев Л. Г. и др. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 1, с. 207.
2. Маркина Г. Д. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Симферополь, 1954, 19 с.

3. *Ещенко Л. С., Печковский В. В., Новиков О. В.* Изв. АН БССР, 1978, сер. хим., № 2, с. 68.
4. *Бойко В. Ф.* В сб.: Общая и прикл. химия. Минск: Высшая школа, 1970, вып. 3, с. 58.
5. *Ещенко Л. С., Щегров Л. Н., Печковский В. В.* Ж. неорган. химии, 1971, т. 16, № 11, с. 3031.
6. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. М.: Химия, 1966, с. 889.
7. Методы анализа при контроле производства фосфора и фосфорной кислоты / Под ред. *Мойжес И. Б.* и *Ершова В. А. Л.*, 1968, с. 12.
8. *Ещенко Л. С., Печковский В. В., Продан И. Е.* Ж. неорган. материалы, 1980, т. 16, № 9, с. 1601.

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
9.11.1982