

УДК 546.681 : 661.635

Продан И. Е., Ещенко Л. С., Печковский В. В.

ПРОЦЕССЫ И ПРОДУКТЫ ТЕРМООБРАБОТКИ
ФЕРРИФОСФАТНЫХ ГЕЛЕЙ

Важной стадией приготовления сорбентов и катализаторов является гермическая обработка, позволяющая регулировать их пористую структуру. В большинстве работ в этой области исследованы оксидные и гидроксидные сорбенты и установлен ряд общих закономерностей, которые можно использовать при синтезе новых классов сорбентов [1—3].

В [4] описаны условия золе- и гелеобразования в железо(III)- и фосфатсодержащих водных растворах. В настоящей работе рассмотрены процессы, протекающие при термообработке феррифосфатных гелей.

Термический анализ гелей осуществляли на дериватографе системы «Паулик». Скорость нагревания образцов составляла 5 град/мин, навески 0,6—0,8 г. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-05 с железным излучением. Величину удельной поверхности образцов определяли хроматографическим методом по тепловой десорбции аргона [5].

Термической обработке подвергали феррифосфатные гели переменного состава, полученные по методике [4] разложением мочевины в нитратных растворах соли железа и фосфорной кислоты до pH 5—6, включая стадию созревания гидрогелей для стабилизации их структуры.

В табл. 1 приведены данные о влиянии термической обработки воздушно-сухих феррифосфатных гелей на величину их удельной поверхности. Видно, что независимо от состава исследуемых гелей наблюдается экстремальная зависимость величины удельной поверхности от температуры прокаливания. Сначала с ростом температуры обработки образцов увеличивается удельная поверхность, достигающая максимальной величины при 300—400°С. С дальнейшим повышением температуры удельная поверхность уменьшается, причем особенно резко при $t > 500^\circ\text{C}$.

Кривые нагревания гелей (ДТА) показаны на рис. 1. Эндотермические эффекты на этих кривых при 60—200°С связаны с дегидратацией феррифосфатных гелей. За ними в интервале 200—400°С следуют размытые налагающиеся один на другой эндо- и экзоэффекты, которые также сопровождаются потерей массы образцов. Эндотермические эффекты в этой температурной области обусловлены разложением примесей, которыми могут быть нитрат аммония (продукт реакции) и остатки неразложившейся мочевины. При термическом разложении этих веществ выделяются аммиак и оксиды азота [6]. В этом температурном интервале на поверхности образующихся феррифосфатных ксерогелей происходит, по-видимому, каталитическое окисление аммиака кислородом воздуха, обуславливающее возникновение экзоэффектов на кривых ДТА. Аналогичное явление наблюдали при термообработке аморфных фосфатов железа, осажденных аммиаком [7].

Потеря массы гелями при нагревании до 350—400°С за счет обезвоживания и удаления продуктов разложения примесей составляет 95—99% от общей потери массы в зависимости от состава образцов. Химически связанная остаточная вода выделяется из феррифосфатных ксерогелей в более широком температурном интервале вплоть до их кристаллизации. Процесс кристаллизации гелей вызывает появление экзотермических эффектов выше 550°С. Температуры начала кристаллизации и характер термограмм в этой области зависят от химического состава гелей (рис. 1).

Данные рентгенофазового анализа продуктов термообработки феррифосфатных гелей при различных температурах представлены на рис. 2 и в табл. 2. Согласно приведенным данным, кристаллизация геля с n , равным 0,10, сопровождающаяся экзотермическим эффектом при 725°С, обусловлена образованием α -модификации оксида железа. При 900°С появляется

Влияние термической обработки на величину удельной поверхности гелеобразных феррифосфатов

P ₂ O ₅ : Fe ₂ O ₃ : NH ₃ (мольное)	Удельная поверхность, м ² /г					
	100° С	200° С	300° С	400° С	500° С	600° С
0,12 : 1,00 : 0,07	75	150	285	302	242	53
0,20 : 1,00 : 0,09	137	300	352	364	230	30
0,29 : 1,00 : 0,10	105	381	456	438	200	12
0,40 : 1,00 : 0,25	114	268	450	403	120	2
0,50 : 1,00 : 0,32	111	210	438	310	90	3
0,61 : 1,00 : 0,42	96	217	341	263	79	5
0,68 : 1,00 : 0,63	72	211	280	230	62	9

Таблица 2

Данные рентгенофазового анализа для продуктов термообработки гелеобразных феррифосфатов, аморфного гидроксида, фосфата железа и их механической смеси

n	t _{обр.} , °С	Кристаллические фазы	n	t _{обр.} , °С	Кристаллические фазы
0,12	650	—	0,40	600	FePO ₄ (тридимит)
	750	α-Fe ₂ O ₃		650	FePO ₄ (кварц)
	850	α-Fe ₂ O ₃	0,40	750	FePO ₄ (кварц), α-Fe ₂ O ₃
	950	α-Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ ·FePO ₄		950	Fe ₂ O ₃ ·FePO ₄
0,20	650	—	0,50	600	FePO ₄ (тридимит)
	750	α-Fe ₂ O ₃		650	FePO ₄ (кварц)
	850	FePO ₄ (кварц), α-Fe ₂ O ₃		750	FePO ₄ (кварц), Fe ₂ O ₃ ·FePO ₄
	950	α-Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ ·FePO ₄		950	FePO ₄ (кварц), Fe ₂ O ₃ ·FePO ₄
0,29	550	—	0,68	570	FePO ₄ (тридимит)
	600	FePO ₄ (тридимит)		600	FePO ₄ (кварц)
	650	FePO ₄ (кварц)		750	FePO ₄ (кварц), Fe ₂ O ₃ ·FePO ₄
	750	FePO ₄ (кварц), α-Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ ·FePO ₄		950	FePO ₄ (кварц), Fe ₂ O ₃ ·FePO ₄
0,33	950	α-Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ ·FePO ₄	0	300	—
	550	—		400	α-Fe ₂ O ₃
	600	FePO ₄ (тридимит), FePO ₄ (кварц)	1,00	950	α-Fe ₂ O ₃
	650	FePO ₄ (кварц), α-Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ ·FePO ₄		500	—
	750	FePO ₄ (кварц), α-Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ ·FePO ₄		550	FePO ₄ (тридимит)
0,33	950	Fe ₂ O ₃ ·FePO ₄	0,33 (механическая смесь)	650	FePO ₄ (кварц)
	550	—		950	FePO ₄ (кварц)
	600	FePO ₄ (тридимит), FePO ₄ (кварц)		500	α-Fe ₂ O ₃
	650	FePO ₄ (кварц), α-Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ ·FePO ₄		600	FePO ₄ (тридимит), α-Fe ₂ O ₃
	950	Fe ₂ O ₃ ·FePO ₄		750	FePO ₄ (кварц), α-Fe ₂ O ₃
			950	FePO ₄ (кварц), α-Fe ₂ O ₃	

Примечание: n — мольное отношение P₂O₅ : Fe₂O₃ в образце.

кристаллическая фаза Fe₂O₃·FePO₄, с чем, по-видимому, связано возникновение при этой температуре небольшого экзoeffекта на термограмме.

При кристаллизации геля с n, равным 0,20, сначала образуется α-Fe₂O₃, что сопровождается экзoeffектом при 710° С, а затем кристаллизуется безводный фосфат железа со структурой кварца, которому отвечает экзoeffект при 810° С. При дальнейшем повышении температуры в продуктах рентгенографическим методом фиксируется появление фазы Fe₂O₃·FePO₄ и исчезновение кварцеподобного фосфата железа, что свидетельствует о взаимодействии между Fe₂O₃ и FePO₄ до полного расходования последнего. Избыточный оксид железа обнаруживается рентгенографическим анализом.

Кристаллизация гелей с n, равными 0,29—0,68, начинается при более низких температурах. Уже при 550—600° С образуется безводный фосфат железа со структурой тридимита, который затем переходит в кварцеподобный фосфат железа, что проявляется на кривых ДТА в виде двух экзотермических эффектов при 570—600 и 600—640° С. Экзoeffект при 710° С, связанный с кристаллизацией α-Fe₂O₃, фиксируется на термограммах об-

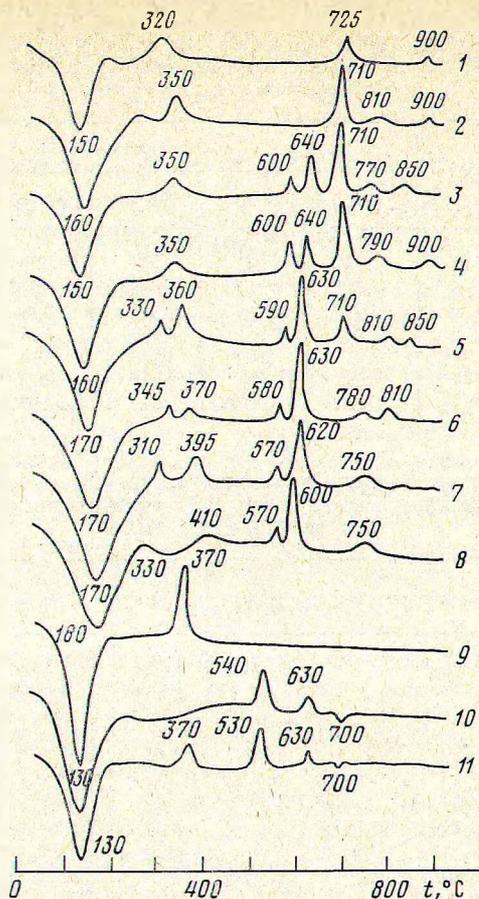


Рис. 1. Термограммы гелеобразных феррифосфатов (1–8), аморфного гидроксида (9), фосфата железа (10) и их смеси (11) с мольными отношениями $P_2O_5 : Fe_2O_3$ (n), равными 0,12 (1), 0,20 (2), 0,29 (3), 0,33 (4), 0,40 (5), 0,50 (6), 0,61 (7), 0,68 (8), 0 (9), 1,00 (10) и 0,33 (11)

разцов с $n \leq 0,4$. При кристаллизации геля с n , равным 0,50, он отсутствует и α -оксид железа рентгенографическим анализом не обнаруживается. Однако последующее образование фазы $Fe_2O_3 \cdot FePO_4$ и постепенный рост ее содержания при увеличении температуры свидетельствуют о наличии взаимодействия $FePO_4$ с α - Fe_2O_3 , находящимся, по-видимому, в рентгеноаморфном состоянии. Размытые экзоэффекты в области 790–900°С на термограммах гелеобразных феррифосфатов, очевидно, обусловлены перестройкой кристаллических решеток $FePO_4$ (кварц) и α - Fe_2O_3 в кубическую структуру $Fe_2O_3 \cdot FePO_4$. Это взаимодействие протекает вплоть до полного расходования одной из фаз и определяется химическим составом гелей. Так, при термообработке геля с $n=0,29$ на образование $Fe_2O_3 \cdot FePO_4$ расходуется весь фосфат железа, а избыточный оксид остается в виде отдельной фазы, в то время как в случае гелей с $n \geq 0,4$ наблюдается полное исчезновение α - Fe_2O_3 и остается избыток $FePO_4$. Для образца с $n=0,33$ конечным продуктом термообработки будет $Fe_2O_3 \cdot FePO_4$, поскольку промежуточные фазы $FePO_4$ и Fe_2O_3 содержатся в эквивалентных количествах и реагируют полностью.

Важно отметить, что химический состав гелеобразных феррифосфатов определяет не только содержание различных кристаллических фаз, но и температурные области их кристаллизации. Так, начальная температура кристаллизации безводного фосфата железа, фиксируемая для образца с $n=0,2$ выше 800°С, сдвигается в более низкотемпературную область с увеличением содержания P_2O_5 в гелях. Это, по-видимому, обусловлено снижением энергетических и пространственных затруднений для образования кристаллической решетки $FePO_4$ с приближением к стехиометрическому

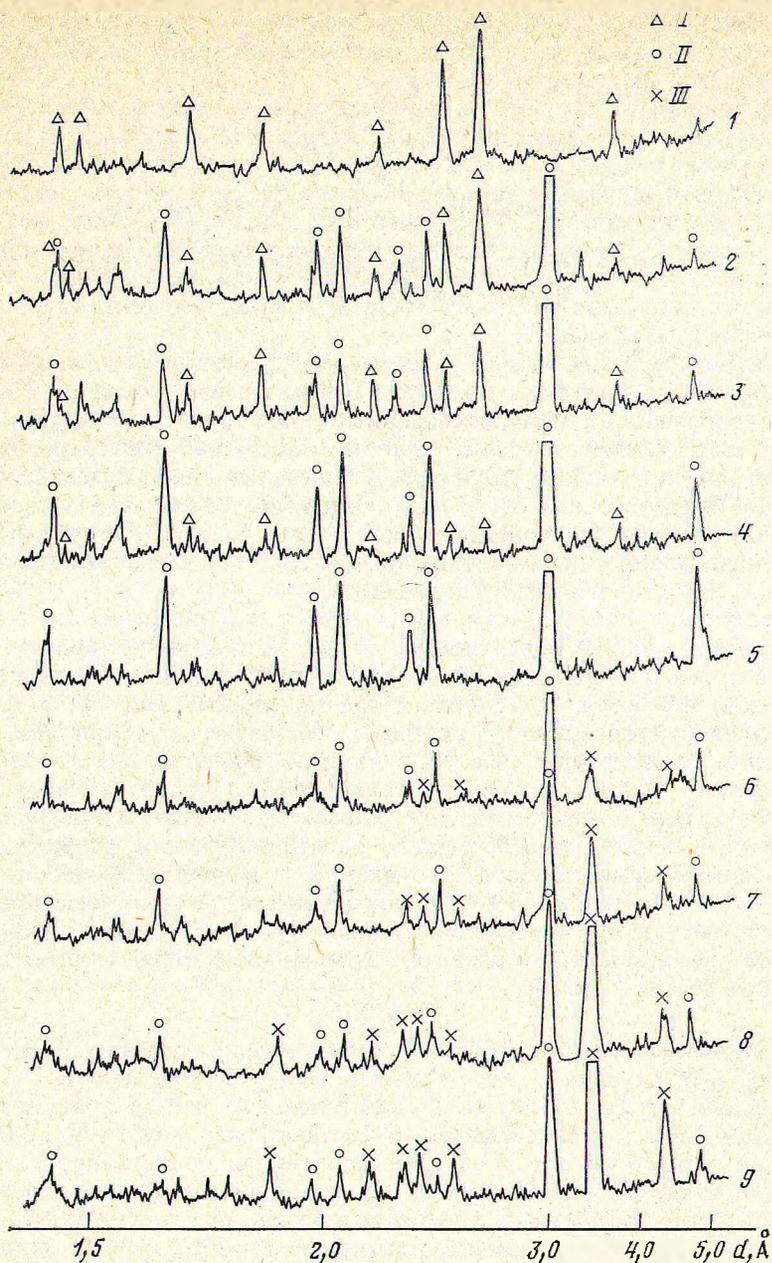


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов прокаливания при 950° С аморфного гидроксида железа (1) и гелеобразных феррифосфатов (2–9) с мольными отношениями $P_2O_5 : Fe_2O_3$ (n), равными 0,12 (2), 0,20 (3), 0,29 (4), 0,33 (5), 0,40 (6), 0,50 (7), 0,61 (8) и 0,68 (9) (значками отмечены кристаллические фазы α - Fe_2O_3 (I), $Fe_2O_3 \cdot FePO_4$ (II) и $FePO_4$ (кварц) (III), идентифицированные по данным ASTM)

составу. В то же время температура кристаллизации α - Fe_2O_3 практически не изменяется.

Для сравнения определили области кристаллизации $FePO_4$ и α - Fe_2O_3 в рентгеноаморфных гидроксида и фосфате железа (рис. 2, табл. 2). При обезвоживании аморфного гидроксида железа наблюдается эндоэффект при 130° С, а кристаллизация α - Fe_2O_3 сопровождается экзоэффектом при 370° С, что согласуется с литературными данными [1]. На термограмме аморфного фосфата железа состава $FePO_4 \cdot 3H_2O$ после эндоэффекта, обусловленного дегидратацией, возникают два экзоэффекта — при 510 и 630° С, связанные с кристаллизацией тридимитоподобного безводного фосфата железа и его переходом в кварцеподобный фосфат. По сравнению с аморфным

гидроксидом железа гелеобразный гидроксид, модифицированный P_2O_5 , обладает повышенной термостабильностью, и кристаллизация $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ в нем начинается только при 700°C .

Из сравнения термограмм и рентгенограмм продуктов термообработки гелей и механической смеси аморфных гидроксида и фосфата железа того же брутто-состава (рис. 2, табл. 2) видно, что в отличие от гелей, для которых характерно образование фазы $\text{Fe}_2O_3 \cdot \text{FePO}_4$, механически смешанный образец кристаллизуется с образованием индивидуальных фаз FePO_4 (кварц) и $\alpha\text{-Fe}_2O_3$, взаимодействие которых в высокотемпературной области не происходит. Фаза $\text{Fe}_2O_3 \cdot \text{FePO}_4$ ранее образовалась также при термообработке аморфных фосфатов железа переменного состава с мольным отношением $P_2O_5 : \text{Fe}_2O_3 < 1$.

Вероятно, феррифосфатные гели следует рассматривать как полимерные химические соединения, в которых атомы железа и фосфора координированы кислородом и прочно связанными ОН-группами. Выделение последних микроколичеств воды при их термообработке сопровождается распадом первоначальной структуры и кристаллизацией отдельных фаз — фосфата и оксида железа. Эти фазы, по-видимому, вследствие высокой степени дисперсности и реакционной способности взаимодействуют с образованием кристаллической решетки $\text{Fe}_2O_3 \cdot \text{FePO}_4$, что не наблюдается в случае механического смешения компонентов.

Формирование феррифосфатных ксерогелей с развитой системой пор и большой внутренней поверхностью (табл. 1) происходит при термообработке гидрогелей в области $200\text{--}400^\circ\text{C}$ в результате их обезвоживания и разложения примесей, захваченных при их образовании. Некоторое снижение удельной поверхности пористых феррифосфатов при дальнейшем повышении температуры связано с началом спекания ксерогелей, предшествующего их кристаллизации. Известно, что интенсивность процесса спекания дисперсного вещества тем больше, чем больше его поверхностная энергия [2]. Этим можно объяснить наблюдаемую для феррифосфатных ксерогелей зависимость скорости спекания от величины удельной поверхности (табл. 1). Образцы с небольшой удельной поверхностью при термообработке сохраняют внутреннюю пористость вплоть до их кристаллизации, в то время как гели с развитой поверхностью перед кристаллизацией спекаются довольно быстро.

ВЫВОДЫ

Исследованы продукты термообработки феррифосфатных гелей и показано, что формирование ксерогелей с развитой удельной поверхностью происходит в интервале $200\text{--}400^\circ\text{C}$. Установлено, что конечными кристаллическими фазами в зависимости от состава гелей являются $\text{Fe}_2O_3 \cdot \text{FePO}_4$ и $\alpha\text{-Fe}_2O_3$, либо FePO_4 (кварц). Температурная область кристаллизации $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ при термообработке гелеобразного гидроксида железа, полученного в присутствии небольших количеств фосфорной кислоты, сдвинута в сторону более высоких температур по сравнению с аморфным гидроксидом железа.

Литература

1. Ермоленко Н. Ф., Эфрос М. Д. Регулирование пористой структуры окисных адсорбентов и катализаторов. Минск: Наука и техника, 1971.
2. Комаров В. С., Дубницкая И. Б. Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов. Минск: Наука и техника, 1981.
3. Неймарк И. Е. Основные факторы, влияющие на пористую структуру гидроокисных и окисных адсорбентов. — Коллоид. журн., 1982, т. 44, № 4, с. 780.
4. Ещенко Л. С., Печковский В. В., Продан И. Е., Милицына Н. Б. Взаимодействие в системе соль железа (III) — фосфорная кислота — мочевины — вода. — Журн. неорган. химии, 1982, т. 27, № 3, с. 802.
5. Буялова Н. Е., Гудкова Г. В., Карнаухов А. К. Определение удельной поверхности твердых тел методом тепловой десорбции аргона. — Кинетика и катализ, 1965, т. 6, № 6, с. 1085.
6. Справочник азотчика. Т. 2./ Под ред. Симулина Н. А. М.: Химия, 1969.
7. Ещенко Л. С., Печковский В. В., Продан И. Е. Влияние термообработки на состав и свойства ортофосфатов железа. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1980, т. 16, № 9, с. 1601.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
26.V.1983