

661
П78

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ ИМЕНИ С.М.КИРОВА

На правах рукописи

ПРОДАН ИРИНА ЕВГЕНЬЕВНА

661.635:661.572(043.3)

УДК 661.635.53:661.872.9

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ФОСФАТОВ ЖЕЛЕЗА(Ш)
С ЗАДАНЫМИ СОСТАВОМ И СТРУКТУРОЙ

02.00.01 - неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Минск - 1988

Работа выполнена в Белорусском ордена Трудового Красного
Знамени технологическом институте имени С.М.Кирова.

Научный руководитель: заслуженный деятель науки и техники БССР,
доктор технических наук, профессор
ПЕЧКОВСКИЙ В.В.

Научный консультант: кандидат технических наук, доцент
ЕЩЕНЮ Л.С.

Официальные оппоненты: заслуженный деятель науки и техники БССР,
член-корреспондент АН БССР,
доктор химических наук, профессор
СВИРИДОВ В.В.

кандидат технических наук, доцент
ТИТОВ В.П.

Ведущее предприятие - Институт общей и неорганической химии
АН БССР

Защита диссертации состоится "30" июня 1988 г. в 14⁰⁰ час.
на заседании специализированного совета К 056.01.04 по присужде-
нию ученой степени кандидата наук в Белорусском ордена Трудового
Красного Знамени технологическом институте им.С.М.Кирова (220630,
г.Минск, ул.Свердлова, 13а).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского
технологического института им.С.М.Кирова.

Автореферат разослан "26" мая 1988 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
к.т.н., ст.науч.сотр.

ГАЙЛЕВИЧ С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

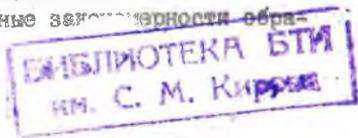
Актуальность темы. Ортофосфаты многовалентных металлов образуют обширный класс соединений, которые обладают разнообразием химического состава и применяются при изготовлении жаростойких материалов, тепло- и электроизоляционных покрытий, клеев, цемента, люминофоров, пигментов и других технических продуктов. В последние годы получен новый тип фосфатных соединений - пористые ортофосфаты металлов, перспективные для использования в сорбционных и каталитических процессах. Такие вещества синтезированы в виде ортофосфатов алюминия и хрома по схеме раствор-золь-гель-ксерогель. Что касается получения фосфатов других металлов, в том числе железа(III), то аналогичные работы для них практически отсутствуют.

Разработка новых фосфатных материалов, удовлетворяющих требованиям современного производства, неразрывно связана с задачей создания научных основ получения веществ с заданными свойствами. Несмотря на многочисленные публикации, посвященные исследованию фосфатов, в литературе нет единого представления об общих закономерностях формирования фосфатов трехвалентных металлов, в частности железа, с регулируемым составом, заданной структурой и дисперсностью. При этом изучение процесса осаждения обычно проводится в отрыве от исследования исходных фосфатных растворов, хотя существует мнение, что координационное окружение катиона в растворе и твердой фазе может быть очень близкое.

Работа выполнялась в соответствии с постановлением ГИИТ при Совете Министров СССР №212 от 12.05.77 г. "Разработать способы получения фосфатов алюминия, железа, хрома с заданными физико-химическими свойствами и выдать данные для их использования в качестве катализаторов, носителей каталитически активных веществ", а также по заданию 07.02 "Разработать теоретические основы приготовления катализаторов с заданными свойствами (поверхность, пористая структура, механическая прочность)" целевой комплексной научно-технической программы 0.Ц. 014 "Создание и освоение производства новых высокоэффективных энергосберегающих катализаторов, обновление и расширение их ассортимента", утвержденной постановлением ГИИТ и Госплана СССР №Б16/272/174 от 29.12.81 г.

Цель работы. Изучение особенностей образования ортофосфатов железа(III) с заданным химическим составом, структурой и свойствами (удельная поверхность, пористость, поверхностная кислотность).

Научная новизна работы. Выявлены основные закономерности обра-



зования фосфатов железа(III) из водных растворов. Показана взаимосвязь между строением образующейся твердой фазы и состоянием фосфатных комплексов железа(III) в растворах до осаждения в широком интервале концентраций, pH и соотношений реагентов. Установлено, что кристаллизация индивидуальных фосфатов железа стехиометрического состава определяется составом преобладающих комплексов в растворах. На основании полученных в работе и опубликованных в литературе данных высказано суждение о последовательности протекания процессов формирования пористых фосфатов железа(III) по схеме раствор-золь-гель-ксерогель, а именно, образования феррифосфатных димеров, полиядерных комплексов, полимерных коллоидных частиц, первичных и вторичных частиц осадка. Изучены условия и способы модифицирования пористой структуры ксерогелей фосфатов железа. Найдена зависимость между структурными и кислотными свойствами пористых фосфатов железа и их каталитической активностью в реакциях органического синтеза.

Практическая ценность работы. Разработан способ получения кристаллических фосфатов железа(III) стехиометрического состава, который прошел опытно-промышленные испытания и рекомендован к внедрению в производстве химических реактивов. Определены условия формирования аморфных фосфатов железа переменного состава с разным типом текстуры. Впервые осуществлен синтез ксерогелей фосфатов железа по схеме раствор-золь-гель-ксерогель, характеризующихся высоким сорбционным объемом и регулируемым размером пор. Способы получения ксерогелей защищены авторскими свидетельствами (А.с. №№ 981231, 1155562, 1155567) и вошли в общую технологическую схему получения пористых ортофосфатов трехвалентных металлов, которая экспонировалась на ВДНХ СССР и была удостоена бронзовой медали. Показана возможность использования пористых фосфатов железа в качестве селективных катализаторов реакций органического синтеза и коричневых пигментов для получения художественных масляных красок.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на научно-технических конференциях Белорусского технологического института им.С.М.Кирова в 1980-1988 гг., на Республиканской межвузовской конференции молодых ученых-химиков (Минск, 1979 г.), на Республиканском научно-практическом семинаре "Катализ в химической промышленности Белоруссии" (Минск, 1981-1982 гг.), на Всесоюзной научно-технической конференции "Технология неорганических веществ и минеральных удобрений" (Чимкент, 1981 г.), на Всесоюзных конференциях по физико-химическому исследованию фосфатов (Ленинград, 1981г.; Алма-Ата, 1984г.; Ташкент, 1987г.), на Всесоюзном

совещании "Научные основы приготовления катализаторов" (Новосибирск, 1983г.), на IX Всесоюзном семинаре "Химия и технология неорганических сорбентов" (Пермь, 1985г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 печатных работ.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, выводов, списка использованной литературы, включающего 216 наименований, приложения. Работа изложена на 133 стр. машинописного текста, содержит 38 таблиц и 52 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы посвящен анализу работ по синтезу, строению и свойствам фосфатов железа(III). Дана характеристика существующих в настоящее время способов получения фосфатов железа методами химического осаждения, и в связи с этим освещены вопросы состояния железа в водных растворах в отсутствие и в присутствии фосфат-ионов. Рассмотрены области применения фосфатов железа в зависимости от их состава и структуры. На основании анализа литературных данных определена цель исследования и намечены этапы выполнения работы.

Методика эксперимента. Фосфаты железа получали кристаллизацией из растворов фосфорной кислоты, насыщенной гидроксидом или средним фосфатом железа, и осаждением гетерогенным или гомогенным способами при введении осадителя в раствор соли железа и фосфорной кислоты. Состояние ионов в растворах исследовали методами потенциометрии, спектрофотометрии, колебательной спектроскопии и диализа. Электронные спектры растворов записывали на спектрофотометре СД-26 в интервале длин волн 270-1000 нм при толщине слоя 0,1 и 10,0 мм, ИК спектры растворов - на спектрофотометре "Specord-75 IR". Диализ проводили в сосудах из оргстекла, разделенных на два равных объема целлофановыми мембранами. Коэффициент диализа определяли по формулам

$$K'_D = \frac{[Fe^{3+}]_{фон.}}{[Fe^{3+}]_{раб.}} \quad \text{и} \quad K''_D = \frac{[PO_4^{3-}]_{фон.}}{[PO_4^{3-}]_{раб.}}$$

Степень связывания железа и фосфора в полиядерные формы находили по формуле

$$\alpha = \frac{I - K'_D}{I + K'_D} \cdot 100\%$$

Удельную поверхность, сорбционный объем и эффективный радиус пор рассчитывали на ЭВМ Минск-22 из изотерм сорбции паров бензола в вакуумной установке с кварцевыми весами Мак-Бена-Бакра. Удельную поверхность образцов измеряли также хроматографически по тепловой

десорбции аргона. Кислотные свойства поверхности фосфатов железа исследовали методами бутиламинного титрования и ИК-спектроскопии адсорбированных молекул пиридина*.

Исследование процессов осаждения ортофосфатов железа(III) заданного состава и структуры. При синтезе кристаллических фосфатов железа (табл. I) основными переменными параметрами были концентрация фосфорной кислоты и температура, при этом закономерно изменялись pH и соотношение P/Fe в растворе.

Таблица I

Состав кристаллических фосфатов железа, синтезированных в системе $Fe(OH)_3 (FePO_4) - H_3PO_4 - H_2O$

Условия синтеза		Состав преобладающих комплексов в растворе	Состав осадков по данным химического и рентгенофазового анализа	
$C_{H_3PO_4}$, моль/л	P/Fe			
0,1-1,0	4-5	25	$[FeHPO_4]^+$, $[FeH_2PO_4]^{2+}$	$FePO_4 \cdot 2H_2O$ (штрэнгит и фосфосидерит)
1,0-4,0	4-5	25	$[FeH_2PO_4]^{2+}$	$FePO_4 \cdot 2H_2O$ (фосфосидерит)
5,0-9,5	4-7	25	$[Fe(H_2PO_4)_2]^+$, $[FeH_2PO_4]^{2+}$	$Fe_3H_8(H_3O)(PO_4)_6 \cdot 6H_2O$
10,0-10,5	5-7	25	$[Fe(H_2PO_4)_3]^0$, $[Fe(H_2PO_4)_2]^+$	$Fe_3H_{14}(H_3O)(PO_4)_8 \cdot 3H_2O$
11,5-12,5	6-9	25	$[Fe(H_2PO_4)_3]^0$	$Fe(H_2PO_4)_3 \cdot 2H_2O$
13,5-16,0	7-11	25	$[Fe(H_2PO_4)_3]^0$	$Fe(H_2PO_4)_3$ (A)
3,0-7,5	4-5	70	$[FeH_2PO_4]^{2+}$	$FePO_4 \cdot 2H_2O$ (фосфосидерит)
8,5-12,0	5-7	70	$[Fe(H_2PO_4)_2]^+$	$Fe_3H_8(H_3O)(PO_4)_6 \cdot 6H_2O$
12,0-13,0	6-9	70	$[Fe(H_2PO_4)_3]^0$	$Fe(H_2PO_4)_3 \cdot 2H_2O$
13,5-16,0	7-11	70	$[Fe(H_2PO_4)_3]^0$	$Fe(H_2PO_4)_3$ (B)
3,0-11,0	4-6	100	$[FeH_2PO_4]^{2+}$	$FePO_4 \cdot 2H_2O$ (фосфосидерит)
13,5-14,0	6-7	100	$[Fe(H_2PO_4)_2]^+$	$Fe_3H_8(H_3O)(PO_4)_6 \cdot 6H_2O$

В разбавленных растворах фосфорной кислоты кристаллизуется средний фосфат $FePO_4 \cdot 2H_2O$ в виде орторомбической (штрэнгит) и моноклинной (фосфосидерит) модификаций. При концентрации кислоты 5-9 М (25°C) и 9-12 М (70°C) выделен смешанный фосфат $Fe_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 8H_2O$ или $Fe(H_2PO_4)(HPO_4) \cdot 2,5H_2O$, который по рентгенометрическим и ИК-спектроскопическим данным близок к изоструктурным солям состава

* Исследование природы кислотных центров фосфатов железа по ИК спектрам адсорбированных молекул пиридина проведено Е.А. Степановой в лаборатории адсорбентов и катализаторов ИОНХ АН ЕССР.

$(\text{Fe}, \text{Al})_3(\text{K}, \text{NH}_4, \text{H}_3\text{O})\text{H}_3(\text{PO}_4)_6 \cdot 6-7\text{H}_2\text{O}$ с гексагональной структурой. Кристаллы данной соли имеют форму искаженных шестигранных пластинок. При концентрации H_3PO_4 10 М и 25°C выделена кристаллическая фаза состава $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_7(\text{HPO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, которая изоструктурна соединениям $(\text{Fe}, \text{Al})_3\text{H}_{14}(\text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{H}_3\text{O})(\text{PO}_4)_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с орторомбической решеткой. Увеличение концентрации фосфорной кислоты выше 11 М приводит к кристаллизации двухводного дигидрофосфата $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а выше 13 М - безводной соли $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$. Для последней описано 4 ромбоэдрических вида кристаллов А, В, С, Д. В исследуемой системе при 25°C получен дигидрофосфат модификации А, а при 70°C - В. Анализ рентгенограмм показал существование структурного подобия двухводной и безводной солей, их кристаллы близки по размерам и имеют форму ромбовидных пластинок. Как видно из табл. I, повышение температуры расширяет область кристаллизации среднего фосфата железа в сторону более высоких концентраций и сужает область существования гидрофосфатов. Природа исходного железосодержащего соединения практически не влияет на состав осадков, определяющую роль при кристаллизации индивидуальных солей играет концентрация фосфорной кислоты и температура.

Аморфные фосфаты железа гетерогенным способом осаждения получали в системе соль $\text{Fe}(\text{III})-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре. Непрерывность осаждения достигали путем одновременной подачи растворов реагентов в реактор при поддержании заданного значения pH среды и отвода пульпы на фильтрацию и промывку. Установлено, что состав и дисперсность аморфных фосфатов железа определяются условиями проведения всех стадий синтеза, таких как химическое осаждение, старение, промывка, сушка, термообработка. Образующиеся осадки имеют переменный состав $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{P}_2\text{O}_5 \cdot y\text{NH}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, где x, y и z изменяются в интервалах $1,5 \geq x \geq 0,3$; $0,2 \geq y \geq 0$; $7,2 \geq z \geq 0$. На стадии осаждения состав твердой фазы зависит главным образом от соотношения реагентов и pH среды, а дисперсность осадков определяется еще и природой железосодержащей соли. Наиболее мелкодисперсные осадки с удельной поверхностью до $260 \text{ м}^2/\text{г}$ получены из сульфатных растворов при pH выше 5. Использование метода индифферентного компонента для анализа мелкодисперсных осадков (табл. 2) показало, что аморфные фосфаты железа нестабильны и при старении в маточных растворах подвержены частичному гидролизу с выделением фосфат-ионов в раствор, степень которого в кислой среде достигает 10%, а в нейтральной среде не превышает 1%. При этом происходит также упорядочение аморфной структуры, сопровождающееся образованием вторичных осад-

Таблица 2

Влияние старения и промывки на состав и свойства аморфных фосфатов железа, осажденных в системе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$
($\text{P}_2\text{O}_5:\text{Fe}_2\text{O}_3=1,0$)

Условия синтеза				Состав осадков в присутствии индифферентного компонента NaCl мольное отношение $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}$	Свойства осадков	
рН осаж-дения	старение		$V_{\text{H}_2\text{O}}$, мл/г		величина предельной адсорбции NaCl, %	$S_{\text{уд.}}$ по Ag, $\text{м}^2/\text{г}$
	t , ч	рН среды				
3,0	0	3,00	0	1,00:1,04:0,07:7,33	1,27	30
	5	2,90	0	1,00:0,98:0,12:6,47	1,67	39
	24	2,80	0	1,00:0,95:0,12:6,36	1,52	38
	48	2,75	0	1,00:0,94:0,13:6,02	1,45	36
	0	3,00	100	1,00:0,87:0,11:5,78	2,18	60
5,0	0	5,00	0	1,00:1,03:0,17:7,06	2,73	90
	0	5,00	15	1,00:1,01:0,14:6,60	3,27	114
	0	5,00	50	1,00:0,95:0,13:5,57	4,81	200
	0	5,00	100	1,00:0,92:0,13:5,43	5,25	211
7,0	0	7,00	0	1,00:0,95:0,18:6,23	3,43	81
	5	6,95	0	1,00:0,95:0,15:5,24	3,92	104
	24	6,90	0	1,00:0,94:0,14:5,44	3,65	74
	0	7,00	100	1,00:0,91:0,08:5,67	4,72	185

ков, более устойчивых при дальнейшей промывке и термообработке. Промывка осадков водой также вызывает частичный гидролиз, степень которого изменяется от I до 15% в зависимости от условий синтеза образцов, их состава и длительности старения. Установленные закономерности влияния условий осаждения на состав и свойства осадков позволяют направленно получать аморфные фосфаты железа с заданным составом и дисперсностью. К недостаткам такого метода можно отнести возникновение значительных локальных пересыщений при введении осадителя в железофосфатный раствор, в результате чего частицы образующихся осадков неоднородны по составу и размеру. В этом отношении более перспективен метод гомогенного осаждения с применением донора аммиака, выделяющего осадитель равномерно и постепенно.

Методом гомогенного осаждения получали аморфные фосфаты железа в системе соль $\text{Fe(III)-H}_3\text{PO}_4\text{-CO(NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ при 90-100°C и использо-

вании мочевины в качестве донора аммиака. Характерной особенностью такого способа является образование золя в интервале pH 1,0-3,5, который затем переходит в гель. При этом золе- и гелеобразование реализуется только в нитратных растворах, а в хлоридных и сульфатных системах образуются плотные порошкообразные осадки. Формирование гелей в нитратной системе (рис. I) наблюдается при соотношении $P_2O_5:Fe_2O_3 \leq 0,7$, увеличение которого ведет к выпадению порошкообразных осадков. Как видно из рис. I, самые устойчивые золи и наиболее мелкодисперсные гели образуются при соотношении $P_2O_5:Fe_2O_3=0,2-0,5$. Состав гидрогелей фосфатов железа полностью соответствует отношению $P_2O_5:Fe_2O_3$ в растворе и практически не изменяется при их старении и промывке. В то же время удельная поверхность ксерогелей существенно возрастает в процессе созревания гелей и их отмывки от адсорбированных примесей и достигает значений 260-460 м²/г.

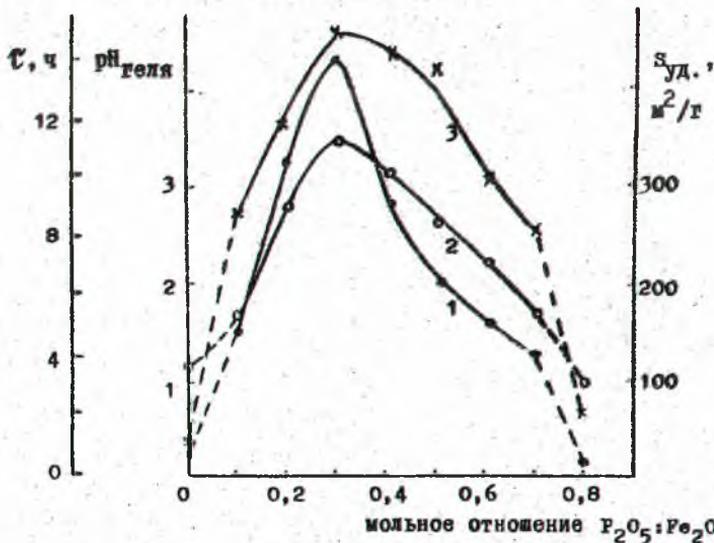
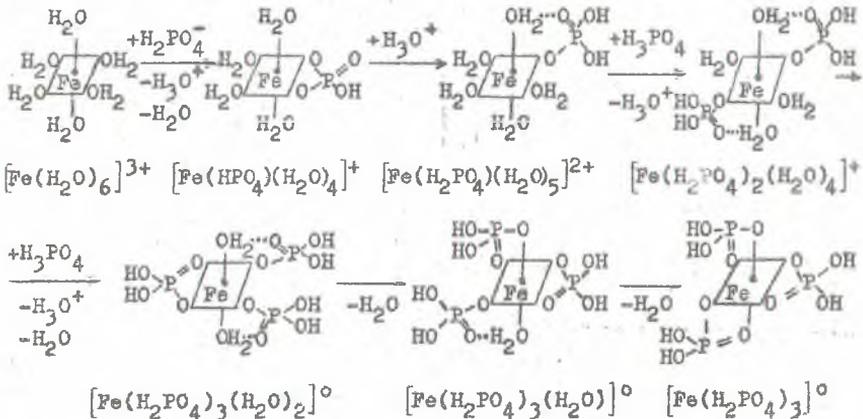


Рис. I. Зависимость длительности гелеобразования в процессе разложения мочевины при 90°C (1), pH первичного геля (2) и удельной поверхности ксерогеля, прокаленного при 350°C, (3) от состава нитратных железофосфатных растворов при концентрации Fe(III) 1,0 г-ион/л и соотношении $CO(NH_2)_2:P_2O_5=6,0$.

Исследование процессов комплексообразования и гидролитической полимеризации ионов в железофосфатных растворах. Полученные результаты показывают, что изменяя условия осаждения из железофосфатных растворов могут быть выделены различные типы фосфатов железа, различающиеся составом и структурой. Разнообразие образующихся твердых фаз зависит от характера процессов, протекающих в растворах и предшествующих выпадению осадков. Для объяснения особенностей образования кристаллических и аморфных фосфатов железа различного состава проведено исследование состояния ионов в растворах перед осаждением.

Анализ электронных и ИК спектров поглощения железофосфатных растворов с избытком фосфорной кислоты указывает на закономерное изменение спектров в УФ, видимой и ИК областях с ростом концентрации растворов и последовательным замещением аквалигандов на фосфат-ионы в координационной сфере железа(III). Сопоставление полученных результатов с литературными данными по комплексообразованию железа с фосфорной кислотой позволяет представить процесс образования железофосфатных комплексов в водных растворах схемой:



Учет известных констант образования и устойчивости фосфатных комплексов железа(III) позволяет оценить их вклад в процессы, протекающие в условиях кристаллизации фосфатов железа. В концентрированных растворах преобладают дигидрофосфатные комплексы $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]$, которые участвуют в кристаллизации дигидрофосфатов железа. Перераспределение комплексных форм при разбавлении растворов, обусловленное вытеснением фосфатных лигандов водой из координационной сферы железа и уменьшением степени их протонизации, ведет к соответствующему изменению состава твердой фазы - образованию смешан-

ных и средних фосфатов железа. Следовательно, в данной системе существует структурная связь между жидкой и твердой фазами. Аналогичная взаимосвязь прослеживается и при осаждении аморфных фосфатов железа.

Из полученных методом диализа данных о состоянии ионов в железозосфатных растворах при введении осадителя следует, что образованию аморфных фосфатов железа предшествует гидролитическая полимеризация ионов. Особенностью процесса разложения мочевины в нитратных растворах (рис.2) является полное связывание железа и фосфора в полиядерные формы, в то время как в хлоридных и сульфатных растворах доля полиядерных форм не превышает 15%, и уже при pH 1,1-1,2 образуется осадок. В случае же введения раствора аммиака независимо от природы железосодержащей соли степень связывания железа и фосфора не превышает 30%, и при pH 1,5-1,6 система переходит в гетерогенное состояние.

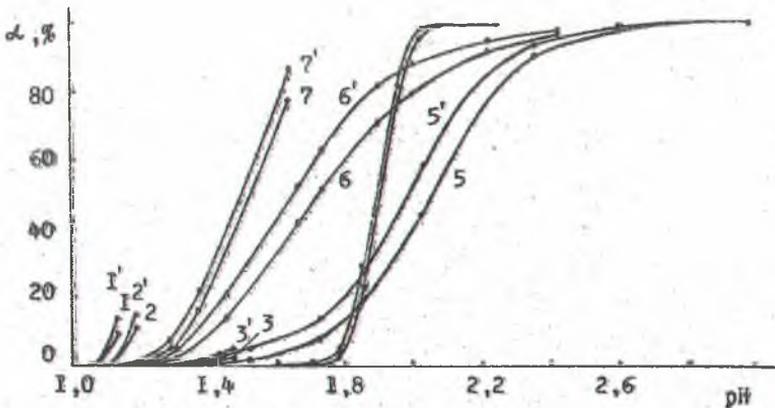


Рис.2. Зависимость степени связывания в полиядерные формы железа (1-7) и фосфора (1'-7') от pH растворов в системе хлорид (1), сульфат (2) и нитрат (3-7) $Fe(III)-H_3PO_4-CO(NH_2)_2-H_2O$ при концентрации $Fe(III)$ 1,0 г-ион/л и мольном отношении $P_2O_5 : Fe_2O_3$ 0,12(3), 0,21 (4), 0,30 (5), 0,53 (1,2,6), 0,68 (7).

Электронные спектры железозосфатных растворов приведены на рис. 3. На фоне интенсивной полосы переноса заряда в видимой области спектров проявляется полоса поглощения при 425 нм. Согласно литературным данным, в этой области происходит избирательное поглощение диферрифосфатного катиона $Fe_2HPO_4^{4+}$. Анализ полученных результатов показывает, что началу полимеризации железозосфатных ионов

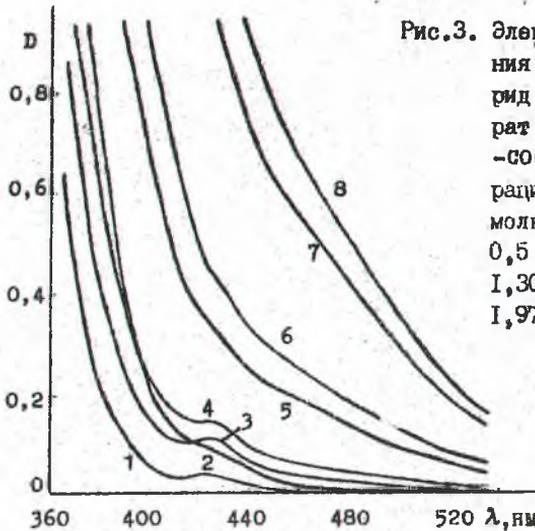
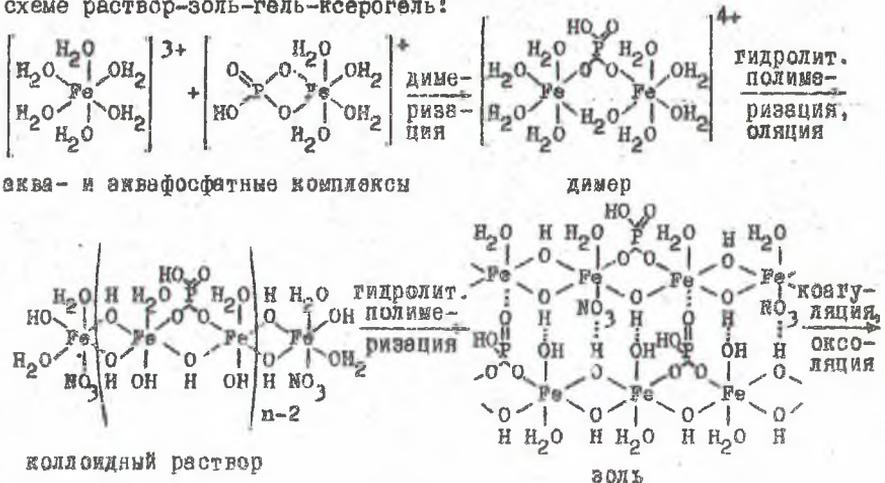
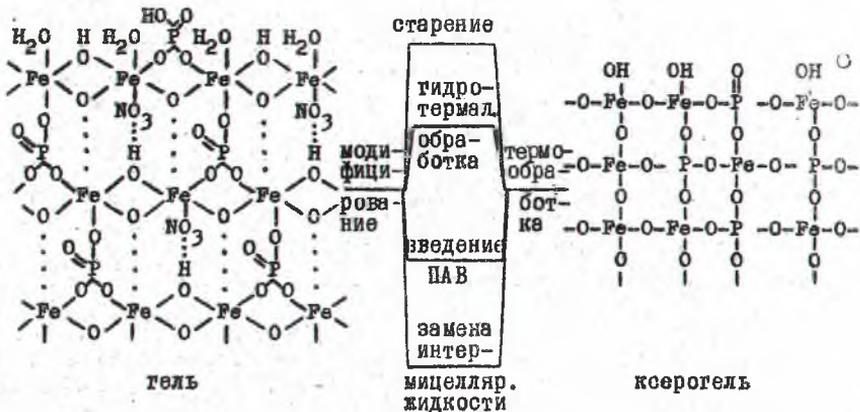


Рис.3. Электронные спектры поглощения растворов в системе хлорид (1), сульфат (2) и нитрат (3-8) Fe(III)-H₃PO₄-CO(NH₂)₂-H₂O при концентрации Fe(III) 1,0 г-ион/л, мольном отношении P₂O₅:Fe₂O₃ 0,5 и pH 1,15 (1), 1,20 (2), 1,30 (3), 1,67 (4), 1,78 (5), 1,97 (6), 2,33 (7), 2,48 (8).

в растворах предшествует стадия образования димера, наиболее устойчивого в нитратных растворах.

В работах по синтезу гелей гидроксидов железа и других трехвалентных металлов уже высказывалось мнение, что процесс их образования следует рассматривать как постепенное возрастание молекулярной массы полиядерных комплексов до размера коллоидных частиц с последующей их коагуляцией. Учитывая эту точку зрения и полученный экспериментальный материал, формирование аморфных фосфатов железа можно представить последовательностью процессов, протекающих по схеме раствор-золь-гель-ксерогель:





В исходном растворе присутствуют аква- и аквафосфатные комплексы железа, которые по мере повышения pH переходят сначала в димеры, а затем в цепочечные полимерные молекулы и объемные коллоидные частицы, достигающие размера 5-6 нм и коагулирующие с образованием первичных частиц гидрогеля. Вторичные структурные превращения гелей происходят на стадиях их созревания и модифицирования. Последующая промывка, сушка и термообработка гелей ведет к образованию пористых ксерогелей с глобулярной структурой.

Термические превращения пористых фосфатов железа и их структурно-адсорбционные свойства. Согласно структурно-адсорбционным данным (рис.4), ксерогели фосфатов железа обладают бидисперсной структурой с эффективным радиусом пор 1-10 нм и сорбционным объемом 0,3-0,5 см³/г. При гетерогенном способе осаждения аморфные фосфаты железа в аналогичных условиях образуют полидисперсные осадки, текстура которых характеризуется наличием рыхлых хаотично упакованных частиц. В частности, фосфат железа с мольным отношением P₂O₅:Fe₂O₃ 0,9, осажденный из сульфатных растворов при pH 5, содержит поры с радиусом 2-16 нм, сорбционный объем которых не превышает 0,1 см³/г.

Для выявления возможности регулирования структурно-адсорбционных характеристик фосфатов железа были изучены условия и способы модифицирования пористой структуры ксерогелей. Модифицирование проводили путем гидротермальной обработки гелей, введения ПАВ и замены интермицеллярной жидкости при синтезе гелей. Установлено, что увеличение температуры и длительности гидротермальной обработки ведет к увеличению размера пор при сохранении высокой сорбционной способности фосфатов железа. Однако при температуре 200°C и выше происходит кристаллизация гидроксиофосфатов железа состава

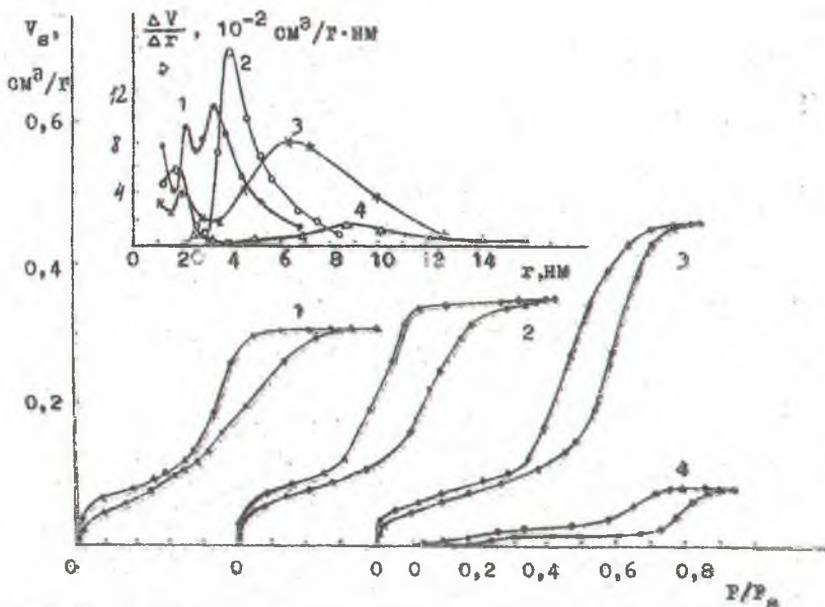


Рис. 4. Изотермы сорбции паров бензола и кривые распределения объема пор по радиусам для прокаленных при 350°C аморфных фосфатов железа с мольным отношением $P_2O_5:Fe_2O_3$ 0,3 (1), 0,5 (2), 0,7 (3), 0,9 (4).

$Fe_3(PO_4)(OH)_6 \cdot 3H_2O$ и $Fe^{III}Fe^{II}(PO_4)_2(OH)_2$ с частичным восстановлением железа(III), что ведет к резкому снижению удельной поверхности и сорбционной емкости образцов. Более эффективно введение структурообразующих добавок. Использование различных типов ПАВ (катионоактивных, анионоактивных, неионогенных, полимерных) позволяет в широких пределах регулировать структурно-адсорбционные свойства аморфных фосфатов железа: сорбционный объем от 0,15 до 0,57 cm^3/g , эффективный радиус пор от 3 до 20 нм. При этом достаточно введения 0,01 мас. % ПАВ, особенно полимерных веществ, чтобы в 1,5–2,0 раза увеличить размер пор ксерогелей. При получении фосфатов железа в среде этиленгликоля установлена связь между структурными характеристиками ксерогелей и свойствами интермицеллярной жидкости.

Модифицирование структуры аморфных фосфатов железа происходит и на стадии их термической обработки. Начало фазовых переходов наблюдается в интервале температур $500\text{--}700^\circ\text{C}$ в зависимости от состава и способа получения осадков. Выделение воды и аммиака в интер-

вале 100–300°C ведет к увеличению удельной поверхности образцов и освобождению пор. Максимальные сорбционные характеристики аморфных фосфатов железа достигаются после их обработки при 300–500°C.

На основании полученных результатов разработаны способы получения фосфатов железа заданного состава и требуемой структуры – кристаллических фосфатов стехиометрического состава и аморфных фосфатов переменного состава с различной дисперсностью и типом текстуры. Предложенный способ получения гидрофосфатов железа прошел испытания в опытно-промышленных условиях на Чимкентском производственном объединении "Фосфор" и рекомендован для внедрения в производство солей реактивной квалификации.

Практическое использование фосфатов железа. Возможность практического использования пористых фосфатов железа связана с проявлением ими кислотных, каталитических и пигментных свойств.

Согласно полученным данным, на поверхности аморфных фосфатов железа присутствуют протонные и апротонные кислотные центры средней силы с функцией Гаммета H_0 от +6,8 до -5,6. Концентрация и сила кислотных центров зависят от состава образцов и температуры их обработки. Концентрация кислотных центров достигает максимальных значений 0,8–1,1 ммоль/г при температурах 300–400°C, соответствующих удалению основного количества гидратной воды. С ростом температуры прокаливания осадков количество протонных центров снижается, а содержание апротонных центров увеличивается. При исследовании каталитических свойств пористых фосфатов железа были выбраны различные типы реакций, протекающих на кислотных катализаторах (табл.3). Анализ результатов указывает на существование корреляции между концентрацией и типом кислотных центров и каталитической активностью пористых фосфатов железа в указанных реакциях. Особенностью данного вида катализаторов является высокая селективность их действия, обусловленная наличием центров средней силы и отсутствием сильных кислотных центров.

Интенсивно окрашенные аморфные фосфаты железа испытаны в лаборатории №22 Ленинградского производственного объединения "Пигмент" при получении художественных масляных красок. Как показали результаты испытаний, аморфные фосфаты железа являются лессирующей, термоустойчивыми пигментами с высокой красящей способностью и укрывистостью, низкой маслосемкостью и широкой палитрой коричневых оттенков и могут расширить ассортимент коричневых пигментов, которые представлены в настоящее время только природными соединениями, выпускающимися в небольшом объеме.

Таблица 3

Кислотные и каталитические свойства пористых фосфатов железа

Тип реакции	Характеристика катализатора						Каталитические свойства*	
	условия синтеза			S уд. м ² /г	общая кислотность, 10 ⁻² ммоль/м ²	выход целевого продукта, %	селективность, %	
	исходные реагенты	pH	Тобр. °C					
Изомеризация <i>l</i> -пинена в камфен	FeCl ₃ F	3,0	150	0,96	58	0,86	16,0	80,8
	H ₃ PO ₄ , NH ₄ OH	3,0	300	0,96	55	0,91	28,8	68,6
		5,0	300	0,87	103	0,68	11,3	66,5
Окисление пропана в уксусный альдегид	Fe ₂ (SO ₄) ₃	5,0	600	0,35	5,5	1,50	8,8	40,7
	H ₃ PO ₄ , NH ₄ OH	5,0	750	1,04	1,5	6,72	12,8	53,8
		Fe(NO ₃) ₃	5,7	600	0,35	4,0	1,35	10,8
	H ₃ PO ₄	4,8	600	0,50	5,0	2,05	2,0	22,5
	CO(NH ₂) ₂	4,8	600	0,70	3,5	2,95	1,5	30,4
Дегидратация циклогексанола в циклогексен	Fe ₂ (SO ₄) ₃	7,0	400	0,70	170	0,38	100,0	100,0
	H ₃ PO ₄ , NH ₄ OH	7,1	400	0,30	440	0,09	46,2	83,2
	H ₃ PO ₄	7,1	400	0,50	310	0,15	57,5	100,0
CO(NH ₂) ₂	7,3	400	0,70	230	0,30	100,0	100,0	
Дегидрирование циклогексена в бензол	Fe ₂ (SO ₄) ₃	5,0	600	1,00	5,5	1,50	45,5	61,0
	H ₃ PO ₄ , NH ₄ OH							

* Изомеризацию *l*-пинена проводили совместно с к.т.н.А.И.Ламоткиным на кафедре гидролизных производств БТИ им.С.М.Кирова, окисление пропана выполнено к.х.н.К.Ю.Секереш и Д.И.Мельник на кафедре физической и коллоидной химии Ужгородского госуниверситета, дегидратация циклогексанола изучена к.х.н.Р.И.Бельской и Г.К.Березовик в лаборатории нефтехимии ИЭОХ АН БССР, дегидрирование циклогексена проведено к.х.н.В.В.Крымовой в лаборатории органического катализа кафедры химии нефти и органического катализа ИГУ им.М.В.Ломоносова.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние концентрации фосфорной кислоты и pH на состав комплексов, образующихся в системе Fe(OH)₃(FePO₄)_n-H₃PO₄-H₂O, и показано, что в концентрированных растворах (выше 13 M H₃PO₄)

преобладают безводные дигидрофосфатные комплексы железа(III), которые по мере разбавления переходят в аквафосфатные комплексы, различающиеся соотношением между лигандами H_2O , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} во внутренней координационной сфере катиона. В зависимости от температуры и состояния ионов в растворах установлены области кристаллизации дигидрофосфатов $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, смешанных фосфатов $\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_7(\text{HPO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и среднего фосфата $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с моноклинной и орторомбической структурой.

2. Методами спектрофотометрии и диализа изучена гидролитическая полимеризация ионов в системе соль $\text{Fe}(\text{III})-\text{H}_3\text{PO}_4$ -осадитель и выявлено образование феррифосфатных димеров $\text{Fe}_2\text{HPO}_4^{4+}$, которые при гидролизе переходят в полиядерные комплексы и полимерные коллоидные частицы. Высказано предположение о существовании в полимерной цепи двухмостиковых аквафосфатных связей между атомами железа.

3. В зависимости от природы исходных реагентов и способа введения осадителя установлены особенности образования рентгеноаморфных фосфатов железа переменного состава с развитой системой пор и предложена схема процесса формирования полидисперсных и бидисперсных осадков. Впервые получены устойчивые железофосфатные коллоидные растворы и высокопористые ксерогели фосфатов железа по схеме раствор-золь-гель-ксерогель. Показано, что глобулярные гидрогели в железофосфатных растворах образуются при избытке ионов железа по отношению к фосфат-ионам и в присутствии нитрат-ионов, обеспечивающих агрегативную устойчивость коллоидных систем.

4. Рассмотрены способы регулирования текстуры ксерогелей фосфатов железа и показано, что введение ПАВ на стадии синтеза и гидротермальная обработка гидрогелей позволяют варьировать объем ($0,15-0,57 \text{ см}^3/\text{г}$) и размеры (2-20 нм) пор ксерогелей.

5. Установлена последовательность термических превращений пористых фосфатов железа в интервале $100-900^\circ\text{C}$. Аморфная фаза кристаллизуется в интервале $500-700^\circ\text{C}$, причем с уменьшением мольного отношения $\text{P}_2\text{O}_5:\text{Fe}_2\text{O}_3$ в образцах начало фазовых переходов смещается в сторону более высоких температур. Кристаллические продукты представлены безводным FePO_4 со структурой тридимита и кварца и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которые в интервале $750-850^\circ\text{C}$ взаимодействуют между собой с образованием фазы $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FePO}_4$.

6. Определены кислотные свойства поверхности пористых фосфатов железа и показано, что снижение отношения $\text{P}_2\text{O}_5:\text{Fe}_2\text{O}_3$ в образцах ведет к уменьшению протонной и увеличению апротонной кислотности. Функция Гаммета для исследованных фосфатов отвечает интервалу $+6,8 > \text{H}_0 > -5,6$, характерному для твердых кислот средней силы.

7. Разработаны способы получения кристаллических гидрофосфатов железа стехиометрического состава $Fe(H_2PO_4)_3$, $Fe(H_2PO_4)_3 \cdot 2H_2O$, $Fe(H_2PO_4)(HPO_3) \cdot 2,5H_2O$ и рентгеноаморфных фосфатов железа переменного состава $Fe_2O_3 \cdot xP_2O_5 \cdot nH_2O$ с различным типом текстуры и сорбционным объемом пор.

8. Показана возможность использования пористых фосфатов железа в качестве кислотных катализаторов реакций органического синтеза и пигментов с широкой палитрой коричневых оттенков. По данным анализа каталитических свойств фосфатов железа в реакциях изомеризации α -пинена, окисления пропана, дегидратации и дегидрирования циклических углеводов, особенность их действия заключается в высокой селективности в процессах, катализируемых кислотными центрами средней силы.

Материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. А.с. 981231 СССР, МКИ С 01 G 49/02. Способ получения коллоидного раствора гидроксида железа / Л.С.Ещенко, И.Е.Продан, В.В.Печковский. - Оpubл. 15.12.82, В.И. №46.

2. А.с. 1155562 СССР, МКИ С 01 В 25/37. Способ получения фосфата железа / Л.С.Ещенко, В.В.Печковский, Н.Б.Милицина, И.Е.Продан. - Оpubл. 15.05.85, В.И. №18.

3. А.с. 1155567 СССР, МКИ С 01 G 49/06. Способ получения аморфной окиси железа / В.В.Печковский, Л.С.Ещенко, Н.В.Гребенько, Н.Б.Милицина, И.Е.Продан. - Оpubл. 15.05.85, В.И. №18.

4. Ещенко Л.С., Продан И.Е. Получение и свойства пористых фосфатов железа // Республ. межвуз. конф. молодых ученых-химиков: Тез. докл. - Минск, 1979. - С.35.

5. 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.1601-1605.

6. Печковский В.В., Ещенко Л.С., Продан И.Е. Исследование условий получения и физико-химических свойств пористых фосфатов железа // Физико-химическое исследование фосфатов: Тез. докл. У Всесоюз. конф. - Л., 1981. - Ч.2. - С.298.

7. Ещенко Л.С., Гребенько Н.В., Продан И.Е. Исследование и разработка технологии получения ортофосфатов железа и алюминия с заданными свойствами // Технология неорганических веществ и минеральных удобрений: Материалы XII Всесоюз. научно-техн. конф. - Чимкент, 1981. - Т.1. - С.320-322.

8. Взаимодействие в системе соль железа(III)-фосфорная кислота-мочевина-вода / Л.С.Ещенко, В.В.Печковский, И.Е.Продан, Н.Б.Милицина

цина // Ж. неорган. химии.- 1982.- Т.27, Вып.3.- С.802-804.

9. Продан И.Е., Ещенко Л.С., Печковский В.В. Влияние условий осаждения фосфатов железа на их состав и свойства // Ж. неорган. химии.- 1983.- Т.28, Вып.3.- С.560-565.

10. Ксерогели фосфатов металлов, их получение и свойства / Л.С.Ещенко, В.В.Печковский, Л.К.Островский, И.Е.Продан // Научные основы приготовления катализаторов: Тез. докл. Всесоюз. совещ.- Новосибирск, 1983.- С.118-119.

11. Печковский В.В., Островский Л.К., Продан И.Е. Особенности формирования пористой структуры фосфатов хрома и железа при их термообработке // Фосфаты-84: Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по фосфатам.- Алма-Ата, 1984.- Ч.2.- С.312.

12. Продан И.Е., Ещенко Л.С., Печковский В.В. Процессы и продукты термообработки феррифосфатных гелей // Изв. АН СССР. Неорган. материалы.- 1985.- Т.21, №2.- С.300-304.

13. Продан И.Е., Ещенко Л.С. Синтез ксерогелей фосфатов железа и их сорбционные свойства // Химия и технология неорганических сорбентов: Тез. докл. IX Всесоюз. семинара.- Пермь, 1986.- С.35.

14. Продан И.Е., Ещенко Л.С., Печковский В.В. Модифицирование пористой структуры фосфатов железа // Фосфаты-87: Тез. докл. Всесоюз. конф. по фосфатам.- Ташкент, 1987.- Ч.4.- С.556.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ФОСФАТОВ ЖЕЛЕЗА(Ш)
С ЗАДАНЫМИ СОСТАВОМ И СТРУКТУРОЙ

Ирина Евгеньевна Продан

Подписано в печать 23.05.88. ЛТ П690. Формат 60x84¹/16.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 1, 17. Усл. кр.-отт. 1, 17. Уч.-изд. л. 1.
Тираж 100 экз. Заказ 385. Бесплатно.

Белорусский ордена Трудового Красного Знамени технологический
институт им. С. М. Кирова. 220630. Минск, Свердлова, 13а.

Отпечатано на ротапринте Белорусского ордена Трудового
Красного Знамени технологического института им. С. М. Кирова.
220630. Минск, Свердлова, 13а.