

сорбции на магнезия оксиде // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – №7-1. – С. 83–85.

4. С. Mazuranic, H. Bilinski, B. Matkovic. Reaction products in the system $\text{MgCl}_2\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ / Journal of the American Ceramic Society. – 1982. – Vol. 65, No. 10. Pp. 523–526.

5. Бокий Г.Б. Кристаллохимия / Г.В.Бокий. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Наука. – 1971. – 400 с.

УДК 661.635; 532.135

Л. С. Ещенко, проф., д-р техн. наук;

О. В. Понятовский, асп.; Н. Н. Веремейчик, маг.;

Т. В. Камлюк, науч. сотр. центра ФХМИ (БГТУ, г. Минск);

Е. В. Коробко, проф., д-р техн. наук; И. М. Харламова, науч. сотр.
(ИТМО НАН Беларуси, г. Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ ТРИДИМИТОПОДОБНОГО ОРТОФОСФАТА ЖЕЛЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Благодаря своим физико-химическим свойствам ортофосфат железа (III) находит широкое применение во многих областях [1]. Одним из перспективных направлений является использование ортофосфата железа в качестве наполнителя электрореологических суспензий (ЭРС), чувствительность которого в электрическом поле зависит как от фазового состава FePO_4 , так и его дисперсности. Так, показано [2], что электрореологическая активность характерна для тридимитоподобного FePO_4 , который образуется при термообработке гидратированного ортофосфата железа. Исследования по получению фосфата железа как наполнителя ЭРС в литературе практически отсутствуют.

Целью данной работы явилось изучение влияния условий получения гидратированного ортофосфата железа и его термообработки на образование и формирование тридимитоподобной фазы FePO_4 и исследование его электрореологических свойств.

Получение кристаллического $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ осуществляли как гидротермальной обработкой аморфного ортофосфата железа, полученного в результате химического осаждения в системах $\text{FeCl}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$, так и гидротермальной кристаллизацией из раствора, полученного растворением $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в H_3PO_4 . Продолжительность гидротермальной обработки составляла 1–4 суток при температуре 95–100, 180 °С. После этого осадки отделяли от жидкой фазы, промывали H_2O до отрицательной реакции на хлорид-, нитрат- и фосфат-ионы и сушили при температуре 70–80 °С до постоянной массы. Для получения безводного ортофосфата

железа гидратированный продукт подвергали дегидратации при температуре 200 °С и затем термообработывали в интервале 200–700 °С.

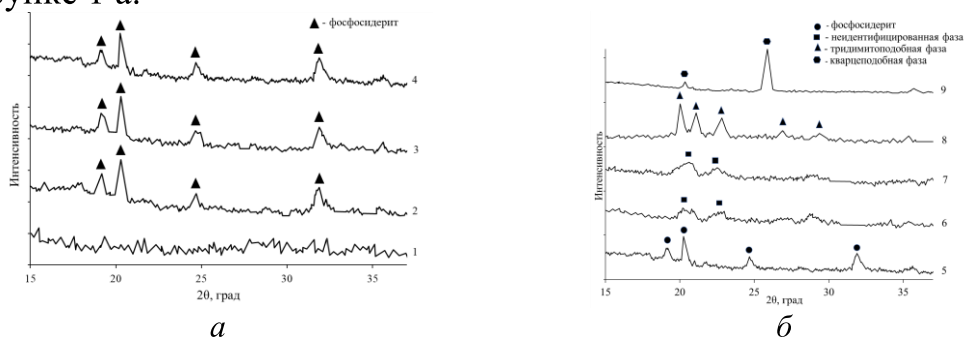
Химический анализ на содержание основных компонентов проводили по известным методикам. Фазовый состав образцов устанавливали с помощью дифрактометра 08 Advance фирмы Bruker AXS (Германия). Гранулометрический анализ образцов проводили на лазерном микроанализаторе распределения частиц по размерам Analysette 22 фирмы FRITSH (Германия). Экспериментальную оценку электроореологической активности суспензий, приготовленных на основе FePO_4 , проводили на ротационном вискозиметре «Rheotest 2.1».

Условия химического осаждения железофосфатов в системе соль железа – фосфорная кислота – осадитель – вода и их гидротермальной обработки представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Условия получения ортофосфата железа в системе соль железа – фосфорная кислота – осадитель – вода

№ образца	Условия осаждения					Температура гидротермальной обработки, °С
	исходные реагенты	концентрация растворов	мольное соотношение реагентов	Температура, °С	pH	
1	FeCl_3 H_3PO_4 NaOH	1 М	$\text{FeCl}_3:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{NaOH}=1:1:3$	60	1,32	100
2	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ H_3PO_4 NH_4OH	1 М	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{NH}_4\text{OH}=1:1:2$ (до образования осадка)		1,15	
3	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ H_3PO_4 NH_4OH	1 М 3,6 М 7 М	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{NH}_4\text{OH}=1:1:2$ (до образования осадка)		0,80	

Рентгенограммы продуктов, полученных после осаждения и последующей гидротермальной обработки суспензий представлены на рисунке 1 а.



1 – после химического осаждения; 2, 3, 4 – гидротермальная обработка в течение 1, 2, 4 суток, соответственно; 5 – $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 6, 7, 8, 9 – термообработка $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 200, 350, 550, 700 °С, соответственно

Рисунок 1 – Рентгенограммы гидратированного (а) и безводного (б) ортофосфата железа

Продукты химического осаждения, независимо от условий получения, представляют собой железозфосфат состава $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, который является рентгеноаморфным (рис. 1а, кривая 1). Установлено, что при гидротермальной обработке аморфного железозфосфата, кристаллическая фаза состава $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обнаруживается через 1 сутки (рис. 1а, кривая 2). Увеличение продолжительности гидротермальной обработки до 4 суток не влияет на фазовый состав продуктов (рис. 1а, кривая 4). Использование в качестве исходного реагента хлорида железа также приводит к образованию $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с моноклинной структурой, идентичной природному минералу фосфосидериту.

Условия получения ортофосфата железа в системе $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Условия получения ортофосфата железа в системе гидроксид железа (III) – фосфорная кислота – вода

№ образца	Условия синтеза					
	Исходные реагенты	Содержание H ₃ PO ₄ , мас.%	Мольное соотношение реагентов	Температура растворения Fe(OH) ₃ , °C	Температура кристаллизации, °C	Продолжительность кристаллизации, сутки
4	Fe(OH) ₃ H ₃ PO ₄	— 45	2O ₅ :Fe ₂ O ₃ =3:1	60	180	3
5	Fe(OH) ₃ H ₃ PO ₄	— 45		80		2
6	Fe(OH) ₃ H ₃ PO ₄	— 45				1
7	Fe(OH) ₃ H ₃ PO ₄	— 25				2
8	Fe(OH) ₃ H ₃ PO ₄	— 65				2

Согласно химическому и рентгенофазовому анализу, независимо от концентрации растворов и продолжительности их гидротермальной обработки, все продукты кристаллизации представляют собой дигидрат ортофосфата железа с моноклинной структурой. Несмотря на одинаковый химический состав, образцы имели различный цвет: полученные в системе с использованием нитрата железа – розовый, с хлоридом железа – желтый, а кристаллизующиеся из железозфосфатного раствора при 180 °С – салатовый. Данный факт может свидетельствовать о получении различных модификаций $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, о существовании которых отмечено в литературе и ранее.

Анализируя данные дисперсного анализа железозфосфата (образцы № 1–8) установлено, что на размер частиц и распределение их по размерам влияют как способ получения, природа исходных реагентов, так и концентрация растворов. Преобладающий размер частиц

гидратированного железofосфата (образец №2), полученного из 1М растворов, составляет 0,05 – 5,00 мкм (56 %), а образца №3, полученного с использованием концентрированных растворов кислоты и осадителя, – 5,00 – 10,00 мкм (45 %). В системе с хлоридом железа кристаллизуется продукт (образец №1) с преобладающим размером частиц 10,00 – 20,00 мкм (40 %).

При получении гидратированного ортофосфата железа (образцы № 4–8) дисперсность продуктов практически не отличается, размер частиц находится в интервале 0,05 – 5,00 мкм (58 %). Следует отметить, что при дегидратации и термообработке кристаллогидратов в интервале температур 200–700 °С размер частиц изменяется незначительно. На данном этапе работы исследовано влияние температуры термической дегидратации $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на фазовый состав безводных продуктов, рентгенограммы которых представлены на рисунке 1б. Анализ рентгенограмм показывает, что в интервале температур 200–500 °С образуются промежуточные соединения, структура которых отличается как от исходного кристаллогидрата, так и от конечного продукта, полученного при 700 °С. При температуре 550 °С образуется тридимитоподобная фаза ортофосфата железа, при 700 °С – кварцеподобная. На основе безводного ортофосфата железа наработаны образцы наполнителей, полученных путем термообработки $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в интервале 500–700 °С, для ЭРС и исследована их активность в электрическом поле. Исходя из полученных данных можно заключить, что наличие примеси кварцеподобной фазы, образующейся наряду с тридимитоподобной при увеличении продолжительности термообработки, приводит к снижению значения напряжения сдвига ЭРС, которое при напряженности электрического поля $E = 4 \text{ кВ/мм}$ не превышает 40 Па. На электрореологическую активность, как установлено, также влияет размер частиц безводного FePO_4 . Показано, что тридимитоподобная фаза FePO_4 с преобладающим размером частиц 0,05 – 5,00 мкм обладает более высокой активностью на уровне 300 Па, чем FePO_4 , с преобладающим размером частиц 10,00 – 20,00 мкм.

Из обобщения и анализа результатов следует, что на получение FePO_4 , проявляющего активность в электрическом поле, влияет ряд факторов, изучение которых требует проведения дальнейших исследований с целью создания электрореологических наполнителей для современных технических устройств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Получение ортофосфата железа: пат. RU 2530126 С2, МПК C01B 25/37, C01G 49/00; Гуннар Бюлер, Килиан Шварц;

№ 2011139174/05; заявл. 19.02.2010; опубл. 10.10.2014 // Федеральная служба по интеллектуальной собственности. – 20 с.

2. Особенности получения электроореологически активного феррифосфата / Л.С. Ещенко, О.В. Понятовский, Э.И. Вечерская, Е.В. Коробко, З.А. Новикова // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2020. – № 3. – С. 155–169.

УДК 666.974.2:666.768.16

М. И. Кузьменков, проф., д-р техн. наук (БГТУ, г. Минск);

Е. И. Румынская, соискатель (БНТУ, г. Минск)

СОСТАВ ХОЛОДНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ ДЛЯ ОГНЕЗАЩИТЫ СТАЛЬНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Значимость защиты зданий от пожаров не требует доказательств. Актуальность этой проблемы обусловлена социальными и экономическими потерями от пожаров в стране. В Республике Беларусь по данным МЧС за 2023г. произошло 5677 пожаров, в результате которых погибло 526 и травмировано 535 человек, уничтожено 1083 строений, 304 единиц техники, 1429 голов скота [1].

При пожарах наиболее незащищенными элементами в зданиях являются стальные несущие конструкции, так как при достижении ими температуры 500°C происходит практически мгновенное их разрушение. Одной из основных причин, вызывающих пожары в жилых и промышленных зданиях, является недостаточная огнезащитная эффективность, используемых покрытий [2].

Поэтому целью исследования явилась разработка состава и технологии получения и применения жаростойкого покрытия холодного отверждения из техногенных продуктов.

Для достижения поставленной цели потребовалось решить следующие задачи:

- изучить процесс холодного отверждения фосфатного связующего в системе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgCr}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$;
- разработать состав и исследовать физико-технические свойства фосфатного связующего и жаростойкого покрытия на его основе и влияние технологических параметров;
- разработать технологический процесс производства защитного жаростойкого покрытия на основе фосфатного связующего и его нанесения;
- разработать проекты научно-технической документации;
- провести опытно-промышленные испытания разработанного защитного жаростойкого покрытия и технико-экономические расчеты.