

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА (III) ПРИ ЩЕЛОЧНОЙ КОНВЕРСИИ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА (II)

Оксиды и оксигидроксиды железа (III) представляют собой обширный класс соединений, состав и свойства которых зависят от условий их получения (тип и концентрация исходных веществ, их соотношение, рН в системе, температура, скорость окисления).

Целью настоящего исследования явилось установление зависимости между составом метастабильных модификаций кислородсодержащих соединений железа (III) и условиями их синтеза в концентрированных растворах, образующихся в системе $\text{FeSO}_4 - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$.

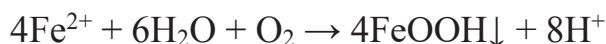
Исследования проводили следующим образом: технический железный купорос состава, мас. % $\text{FeSO}_4 - 52,0$, $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{своб}} - 0,98$, $\text{H}_2\text{O} - 46,97$, н.о. – $0,05$, смешивали с 50%-ным раствором KOH в мольном соотношении $\text{KOH}:\text{FeSO}_4 = 2,1:1$. Реакционную смесь механически активировали, разделяли на три части, после чего подвергали обработке в сушильном шкафу при температуре $70-80^\circ\text{C}$, в СВЧ-печи при мощности 70 Вт, и выдерживали на водяной бане при барботаже воздуха через систему. Продолжительность обработки во всех случаях составляла 10-15 часов. Содержание Fe^{2+} и Fe^{3+} в исследуемых образцах определяли химическими методами анализа, фазовый состав – рентгенофазовым методом анализа.

Показано, что степень окисления соединений железа (II) в продуктах конверсии FeSO_4 при выше описанных условиях существенно отличается и определяет фазовый состав кислородсодержащих соединений железа. Максимальное окисление характерно для образцов, полученных с использованием барботажа воздуха через систему. При низкой степени окисления (30,0 – 50,0%), достигаемой при обработке продуктов конверсии в сушильном шкафу и СВЧ-печи, в твердой фазе, согласно химическому анализу, присутствуют соединения Fe(II) и Fe(III). Кроме того, несмотря на отмывку от растворимой соли K_2SO_4 , обнаруживается сульфат-ион, содержание которого находится на уровне 5,0 – 7,0 мас. %, в зависимости от типа обработки. Данный факт, исходя из известных данных [1, 2], можно объяснить образованием при окислении соединений Fe(II) двойных гидросолей с об-

щей формулой $[\text{Fe}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ под названием «зеленая ржавчина» («GreenRust»).

Установлено, что образцы, полученные микроволновой и термической обработкой продуктов конверсии FeSO_4 , содержат, преимущественно, двойные гидроксополимеры, а также магнетит Fe_3O_4 . При этом микроволновая обработка способствует достижению более высокой степени окисления Fe^{2+} по сравнению с термической обработкой при сравнительной продолжительности процесса и температуре. Характерным в этом случае является более высокое содержание магнетита в продуктах окисления, о чем свидетельствуют рентгенограммы образцов.

Состав образцов, полученных после обработки продуктов конверсии FeSO_4 на водяной бане с продувкой системы воздухом, отличается от состава вышеописанных продуктов. Известно, что при окислении Fe^{2+} наблюдается уменьшение pH в системе, в соответствии с общей схемой:



Это способствует растворению продуктов щелочной конверсии FeSO_4 присутствию, вследствие этого, соединений железа (III) в жидкой фазе, которые переходят в твердую фазу. Рентгенографически в данных образцах идентифицируются фазы $\alpha\text{-FeOOH}$ и $\gamma\text{-FeOOH}$. Согласно известным данным [3], образование этих соединений в суспензиях происходит по механизму «растворение – окисление – осаждение».

Обобщение и анализ экспериментальных данных позволили установить на данном этапе исследования зависимость состава промежуточных метастабильных кислородсодержащих соединений железа от условий обработки продуктов щелочной конверсии железного купороса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Р. Багаутдинова, А. В. Толчев, Д. Г. Клещев, В. Ю. Первушин. Фазообразование в системе $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+/\text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$. / Журнал прикладной химии. 1999, Т. 72. вып. 10, с. 1588-1592.
2. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов. Химия и технология нанодисперсных оксидов. Учебное пособие. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309с.: ил.
3. В. В. Попов, А. И. Горбунов, Е. Ф. Левина. Закономерности образования нанокристаллических частиц оксигидроксидов железа (III) при окислении соединений железа (II) в нейтральной среде. / Журнал неорганической химии. 2010, Т. 55. № 7, с. 1063-1069.