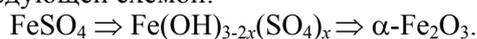


В. А. Салоников, ст. преподаватель; А. В. Савко, студент; А. Ф. Минаковский, доцент

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ОСНОВНЫХ СУЛЬФАТОВ ЖЕЛЕЗА (III) В СИСТЕМЕ $\text{FeSO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$

In work results of researches with use of methods chemical, the thermal and microscopic analysis of process of formation of bases sulfates of iron (III) in system $\text{FeSO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ are resulted. Influence concentration FeSO_4 and pH environments for speed of oxidation Fe (II), chemical, phase and disperse structure of firm products is established. Conditions of formation of crystal basic sulfates of iron (III) with structure H_3O -jarozit are as a result certain not containing others crystal substance oxidations FeSO_4 . Obtained data can be used for development of physical and chemical bases low temperature technologies iron oxide red pigments, including a stage of reception the basic sulfates of iron (III).

Введение. Для получения высококачественных красных железооксидных пигментов наиболее перспективным является применение технологических процессов, основанных на кристаллизации $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в водной среде. Один из таких процессов основан на образовании промежуточных продуктов – основных сульфатов железа (III) с последующим их превращением в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которое можно представить следующей схемой:



В настоящее время опубликован ряд работ по изучению термического и термощелочного гидролиза основных сульфатов железа (III) с образованием $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [1–3], на основании которых определены оптимальные условия для получения красных железооксидных пигментов с высокими техническими характеристиками. Несмотря на перспективность данного подхода, его реализация сдерживается недостаточной изученностью процесса получения основных сульфатов железа (III) из FeSO_4 . Авторами [1–2] проводилось изучение процесса образования основных сульфатов железа (III) путем термообработки в воздушной среде железного купороса при 250–275°C. Однако, как отмечено в [2] и показали собственные исследования [3], при таком подходе достижение высокой степени окисления Fe (II) – более 95 % – затруднительно. При высоком содержании соединений железа (II) в основных сульфатах железа (III), вызванном низкой степенью окисления FeSO_4 , получение $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ возможно только путем термического гидролиза в гидротермальных условиях при 160–220°C, что требует применения специального автоклавного оборудования и увеличивает энергозатраты на производство. Более перспективным является получение основных сульфатов железа (III) путем окисления FeSO_4 в растворе, что позволяет получать продукт, не содержащий примесей, уменьшить затраты энергии при производстве и значительно упростить технологическую схему. Поэтому целью данной работы явилось исследование процесса образования основных сульфатов железа (III) в системе $\text{FeSO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$,

а также влияния условий получения на химический, фазовый и дисперсный состав продуктов.

Методика эксперимента. Исходными реагентами для получения основных сульфатов железа (III) служили гептагидрат сульфата железа (II) марки «ч.» и аммиак водный марки «ос. ч.». Получение основных сульфатов железа (III) проводили путем пропускания сжатого воздуха с расходом 0,32 л/л·мин через раствор FeSO_4 с концентрацией 100–360 г/л. Процесс проводили в интервале температур 80–90°C, точность измерения составляла $\pm 1^\circ\text{C}$. Такой температурный интервал выбран исходя из результатов предыдущих исследований системы $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{FeSO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, которые показали, что при 20–90°C образующиеся основные сульфаты железа (III) близки между собой по химическому составу. В то же время было отмечено, что повышение температуры приводит к значительному увеличению скорости образования и роста кристаллов основных сульфатов железа (III). Исследование влияния pH среды на состав продуктов, полученных в системе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{FeSO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, показало, что при значении pH выше значения 2,3 возможно образование аморфных гидроксидов железа (III), а также гетита. Поэтому значение pH при окислении задавали в интервале 1,5–2,3 ($\pm 0,1$) и поддерживали на постоянном уровне путем введения разбавленного раствора NH_4OH . После термообработки суспензию охлаждали до комнатной температуры, фильтрованием разделяли на твердую и жидкую фазы. Твердую фазу подвергали промывке однократно водой при соотношении Т : Ж, равном 1 : 5, и трехкратно этанолом при соотношении Т : Ж, равном 1 : 3, с последующей сушкой до постоянной массы при 105°C. Для определения содержания сульфат-ионов, железа (III) и железа (II) применяли методы химического анализа. Определение фазового состава осуществляли с помощью рентгеновского дифрактометра марки 08 Advance фирмы Bruker AXS (Германия). Термический анализ образцов проводили с помощью дериватографа Paulik-Paulik-Erdey Q-1500 при атмосферном давлении на воздухе в керамическом

тигле при скорости нагрева 10°/мин. Определенные размеры и формы частиц осуществляли с помощью электронно-микроскопического анализа с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-5610LV. Значения скорости окисления FeSO₄ были рассчитаны исходя из результатов анализа жидкой фазы на содержание Fe (II).

Результаты исследований и их обсуждение. Зависимость скорости окисления Fe (II) от продолжительности процесса при различных условиях представлена на рис. 1. Как видно из приведенных зависимостей, скорость окисления существенно зависит от концентрации FeSO₄ и pH среды. Ход каждой кривой на рис. 1 показывает, что скорость окисления Fe (II) прямо пропорциональна текущей концентрации FeSO₄ при неизменных других параметрах. Отмечено увеличение скорости окисления с ростом pH реакционной среды. При значениях pH, равных 1,5 и 2,3 (кривые 1 и 3) средняя скорость процесса при неизменных прочих условиях возрастает в 1,3–1,8 раза, что подтверждает данные [4]. Наблюдаемое повышение скорости окисления Fe (II) с увеличением pH вызвано увеличением степени гидролиза ионов Fe²⁺,

которое приводит к возрастанию их реакционной способности. Сравнение рассчитанных значений скорости окисления с приведенными в [4] данными показало, что повышение температуры на 20°С приводит к увеличению скорости процесса в 2–2,5 раза.

В таблице представлен химический состав твердых продуктов, полученных окислением растворов FeSO₄ кислородом воздуха. В зависимости от условий проведения процесса, как показал химический анализ, состав продуктов может изменяться в довольно широких пределах. Так, содержание ионов SO₄²⁻ изменяется от 7,1 до 33,3%, а содержание Fe (III) – от 28,0 до 35,0%. При этом рассчитанная степень гидролиза составляет 54,5–94,6%. Важнейшим параметром процесса, определяющим состав продуктов, как видно из данных таблицы, является pH среды. Повышение pH среды интенсифицирует процесс замещения ионов SO₄²⁻ на гидроксильные группы, что закономерно приводит к значительному понижению содержания в осадках SO₄²⁻-ионов, росту содержания Fe (III) и повышению степени гидролиза. При этом содержание FeSO₄ в растворе на состав твердых продуктов оказывает противоположное влияние.

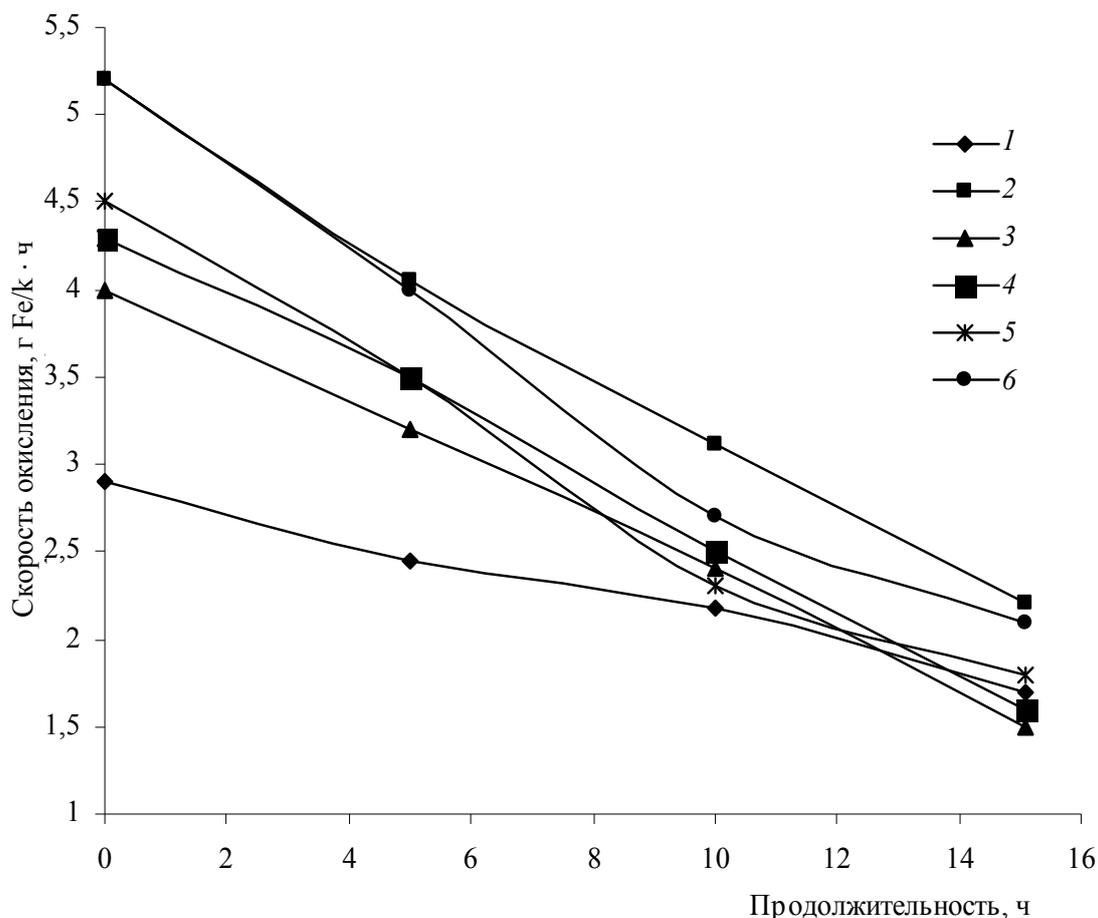


Рис. 1. Зависимость скорости окисления Fe (II) от продолжительности процесса: начальная концентрация FeSO₄, г/л: 1 – 100; 2, 3, 6 – 175; 4 – 335; 5 – 175; значение pH: 1, 2 – 2,3; 3, 4, 6 – 1,5; 5 – 2,0; температура, °С: 1, 2, 3, 4, 5 – 80, 6 – 90

Влияние условий обработки на состав твердых продуктов, полученных после 15 ч обработки в системе $\text{FeSO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Условия обработки				Результаты анализа твердой фазы			
№ опыта	Начальная концентрация FeSO_4 , г/л	рН жидкой фазы	Температура, °С	Содержание в твердой фазе, %			Степень гидролиза, %
				SO_4^{2-}	Fe (III)	H_2O	
1	100	2,3	80	7,6	55,2	14,8	94,6
2	175	2,3	80	20,9	44,4	19,2	81,7
3	175	1,5	80	32,1	38,7	18,0	67,8
4	335	1,5	80	32,8	28,0	32,7	54,5
5	360	2,0	80	33,3	36,9	19,5	65,0
6	175	1,5	90	24,6	33,2	32,1	71,3

Повышение начальной концентрации FeSO_4 при одинаковых значениях рН среды способствует увеличению содержания SO_4^{2-} -ионов в осадках и понижению степени гидролиза.

При исследовании фазового состава осадков, полученных в системе $\text{FeSO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$, установлена возможность образования двух кристаллических продуктов со структурой ОН- и NH_4 -ярозита. Образование данных продуктов возможно во всем исследуемом интервале рН. На дифрактограммах осадков, полученных при данных условиях, указанные фазы характеризуются наличием довольно интенсивных максимумов, которым соответствуют межплоскостные расстояния d (Å), равные 3,09; 3,11; 5,10; 1,95; 1,83 (рис. 3, а). Кристаллические решетки ОН-ярозита и NH_4 -ярозита имеют практически одинаковые параметры, что обусловлено близким радиусом ионов H_3O^+ и NH_4^+ . В результате, как показал рентгенофазовый анализ, происходит образование основных сульфатов железа с примесью NH_4 -ярозита. Интенсивность пиков, относящихся к основным сульфатам железа (III), увеличивается с ростом начальной концентрации FeSO_4 и продолжительности обработки. При высоких степенях гидролиза железа (III) в осадках отмечено образование гетита, которое наблюдалось только при рН, равном 2,3, и концентрациях FeSO_4 от 100 до 175 г/л (рис. 3, б). Появление $\alpha\text{-FeOOH}$ наряду с H_3O -ярозитом и NH_4 -ярозитом в продуктах окисления FeSO_4 является нежелательным, так как при последующем гидролитическом превращении основных сульфатов железа (III) переход гетита в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ затруднен. Таким образом, повышение рН жидкой фазы, приводящее к заметному увеличению скорости процесса, ограничивается возможностью образования побочного продукта – гетита.

Для исследования структуры полученных основных сульфатов железа (III) и, в частности, форм связи воды был применен метод термического анализа. На кривых ДТА продуктов, не содержащих гетит, существуют четыре четко

выраженных эндотермических эффекта: первый в интервале 260–320°С, второй – 370–410°С, третий – 410–440°С и четвертый – 680–780°С, а также один экзотермический эффект при 500–550°С. Кроме того, необходимо отметить наличие размытого эндотермического эффекта в интервале температур 80–200°С. При этом каждый из эндотермических эффектов сопровождается значительной потерей массы, в то время как в области экзотермического эффекта изменение массы не происходит. Наличие эндотермических эффектов связано с разложением исходных основных сульфатов железа (III), которое сопровождается выделением воды и оксида серы (III). Первый не ярко выраженный эндотермический эффект свидетельствует об удалении наименее прочносвязанной кристаллогидратной воды. Потеря массы при этом составляет около 5–8 %. Следующие два эндотермических эффекта вызваны удалением мостиковых гидроксильных групп. Наличие нескольких эффектов вызвано различной прочностью связи ОН⁻ групп в структуре основных сульфатов железа (III). Экзоэффект при 500–550°С связан с формированием из аморфных продуктов дегидратации кристаллических структур $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

С помощью электронно-микроскопического анализа были определены форма и размер частиц образующихся продуктов. Исследования образцов, не содержащих в своем составе гетита, показали, что в данном случае образуются кристаллы, которые имеют неярко выраженную огранку и представляют собой смесь пластинок толщиной от 0,5 до 3 мкм и диаметром до 15 мкм. Кроме того, наблюдается образование частиц неправильной, близкой к шарообразной форме со средним размером от 1 до 15 мкм в зависимости от условий получения. Следует отметить, что твердые продукты, образующиеся в исследуемой системе, несмотря на различие в форме кристаллов, имеют относительно узкое распределение по среднему размеру.

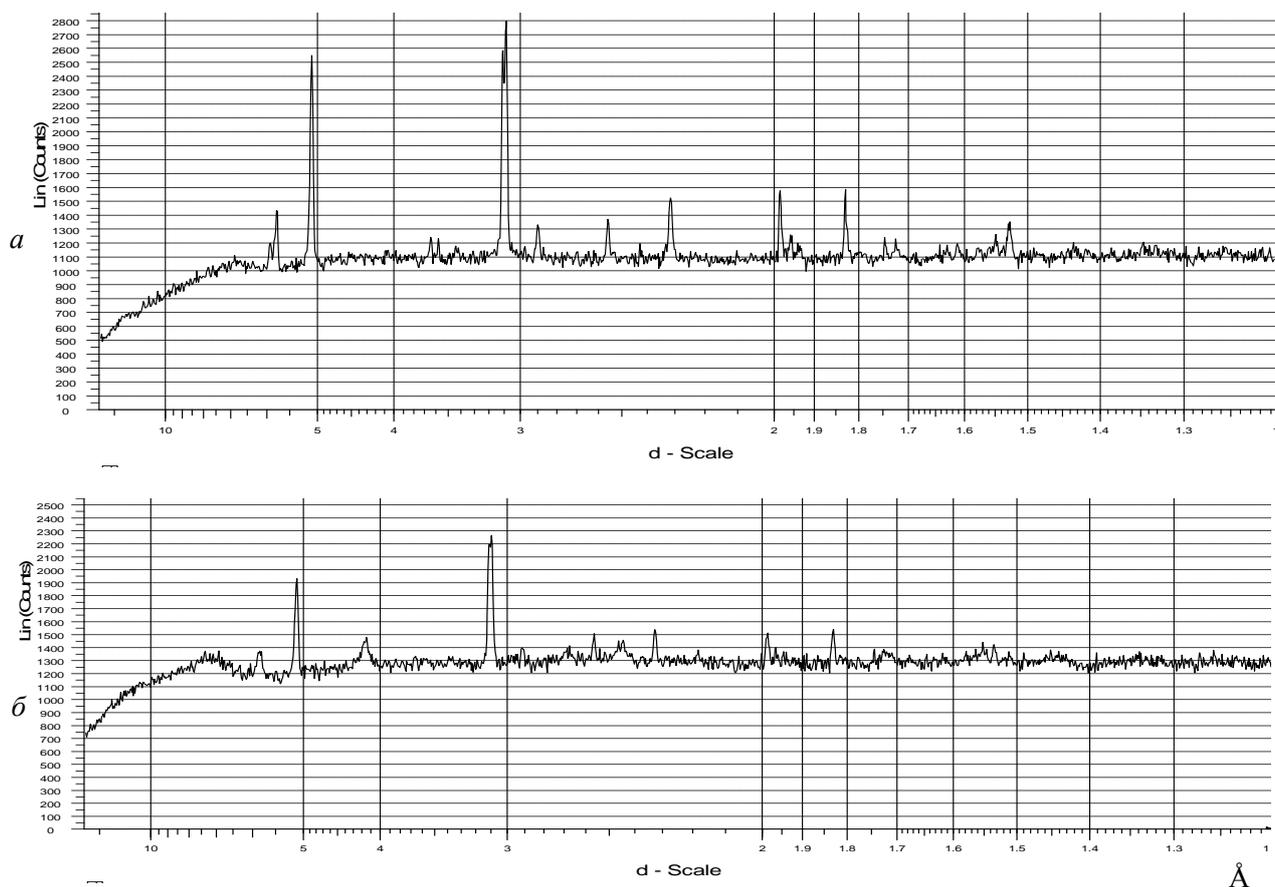


Рис. 2. Дифрактограммы твердых продуктов, полученных за 15 ч в опытах № 2 – *a* и № 3 – *б*

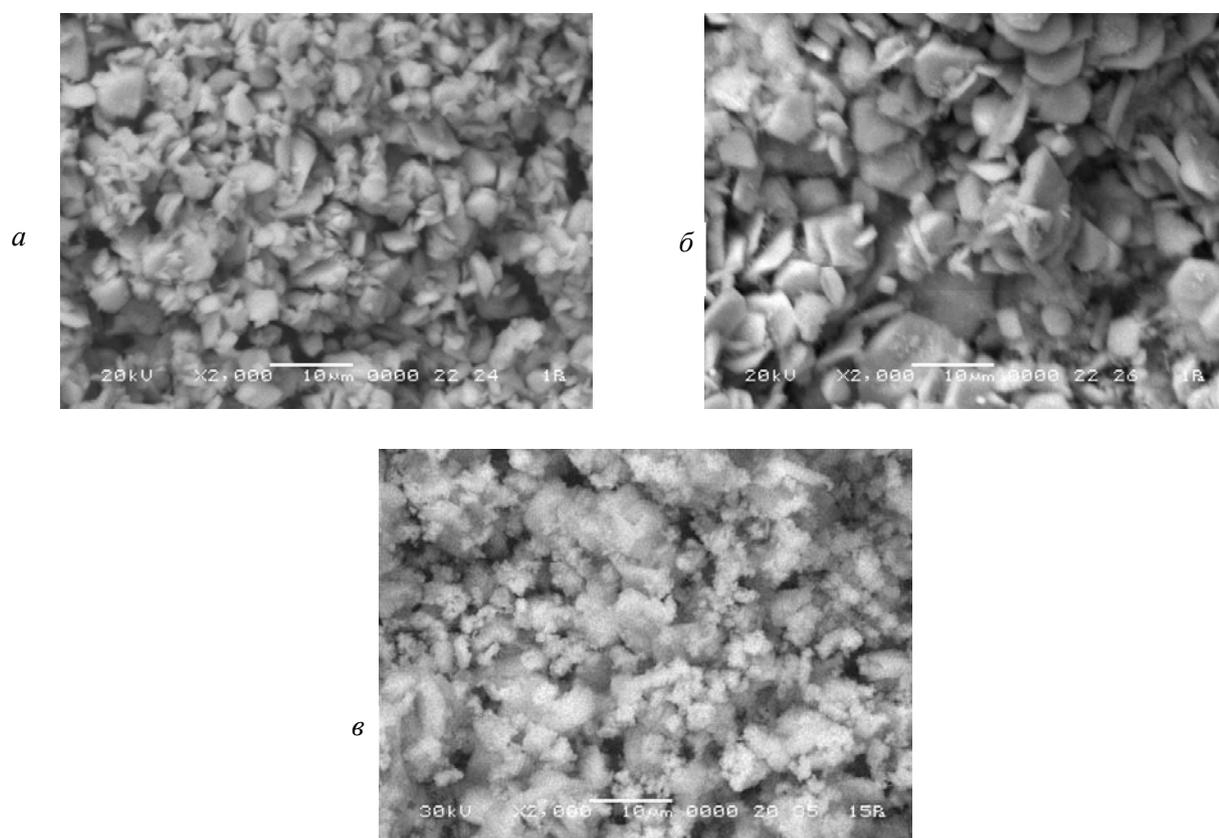


Рис. 3. Электронные микрофотографии образцов, полученных при продолжительности, ч: *a, в* – 15, *б* – 50. Образцы *a* и *б* получены при условиях опыта № 6, *в* – опыта № 1 (таблица)

Увеличение продолжительности процесса, как видно из рис. 2, *а–б*, приводит к росту размеров кристаллов и практически не отражается на их форме, что свидетельствует о последовательности протекания процессов образования центров кристаллизации и роста кристаллов основных сульфатов железа (III). Отмеченная особенность обусловлена относительно низкой скоростью окисления Fe (II) и, соответственно, формирования кристаллообразующих комплексов, служащих основой для кристаллических зародышей. В результате отсутствия значительных пересыщений жидкой фазы аммогидросульфатами Fe (III) в данных условиях проведения процесса затруднено образование вторичных зародышей кристаллизации, что приводит к формированию приблизительно одинаковых по размеру кристаллов.

В случае образования гетита (рис. 3, *в*) кроме частиц указанных выше формы и размера отмечается присутствие более мелких кристаллов неправильной формы со средним размером 1–3 мкм.

Выводы. Таким образом, в результате проведенных исследований установлена возможность образования основных сульфатов железа (III) в системе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{FeSO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ при значениях pH 1,5–2,3. Образующиеся соединения имеют структуру H_3O^- или NH_4^+ -ярозита, что подтверждено данными рентгенофазового и термического анализа. Определено

влияние таких параметров процесса, как концентрация FeSO_4 и pH среды, на скорость окисления Fe (II), химический и фазовый состав продуктов. Полученные данные могут служить основой для выбора оптимальных условий процесса окисления FeSO_4 в водных растворах с образованием основных сульфатов железа (III) – промежуточных продуктов для синтеза красных железистооксидных пигментов.

Литература

1. Запольский, А. К. Низкотемпературный гидротермальный синтез пигментного оксида железа (III) α -модификации / А. К. Запольский [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1991. – № 3. – С. 54.
2. Клименко, Е. В. Гидротермальный синтез красных железистооксидных пигментов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 15.00.01 / Е. В. Клименко. – Киев, 1995. – 20 с.
3. Салонилов, В. А. Гидролитическое превращение основного сульфата железа в присутствии карбамида / В. А. Салонилов, Л. С. Ещенко, Е. В. Холод // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2004. – Вып. XII. – С. 61–65.
4. Агафонов, Г. И. Универсальная гидротермальная технология синтеза красных железистооксидных пигментов / Г. И. Агафонов [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1999. – № 7–8. – С. 41–46.