

В.А. Салоников, ассистент; Л.С. Ещенко, профессор; Е.В. Холод, студент

### ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ОСНОВНОГО СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА (III) В ПРИСУТСТВИИ КАРБАМИДА

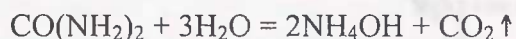
In work is investigated influence of carbamide on process of hydrolytic transformations  $\text{FeOH}\text{SO}_4$ . The influence of a parity  $\text{FeOH}\text{SO}_4$ : carbamide on speed and degree of hydrolysis  $\text{FeOH}\text{SO}_4$ , phase and chemical composition of obtained products is investigated.

Как известно, красные железоксидные пигменты, характеризующиеся низкой степенью полидисперсности частиц, обладают улучшенными физико-техническими свойствами, такими, как диспергируемость, чистота цвета, кроющая способность [1]. Необходимым условием синтеза гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) с монодисперсным распределением частиц является высокая концентрация центров кристаллизации, обуславливающих рост на них кристаллов одинакового размера [1–3]. По сравнению с осадочно-прокалочным и прокалочным методами, для создания таких условий более предпочтительными являются методы кристаллизации  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  из водной среды [1, 4–6]. Одним из возможных методов получения красных железоксидных пигментов в водной среде является гидротермальная обработка основного сульфата железа (III) при 140–220 °С [4, 6]. Однако образование при гидролизе  $\text{FeOH}\text{SO}_4$  серной кислоты и связанное с этим значительное растворение осадка заметно снижает выход гематита. Кроме того, проведение процесса в гидротермальных условиях требует использования автоклавного оборудования.

Поэтому в данной работе с целью повышения выхода  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и снижения температуры синтеза исследован процесс получения пигментного гематита из водных суспензий основного сульфата железа (III) в присутствии нейтрализующего агента.

В технологии железоксидных пигментов в качестве нейтрализующего агента используются растворы сильных оснований, таких, как  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ . При их добавлении наблюдается образование локальных объемов с высоким соотношением  $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$ , что вызывает неравномерное распределение осадителя и, следовательно, образование продуктов гидролиза различного состава [7–8]. Для устранения локальных пересыщений при синтезе соединений возможно применение так называемого метода гомогенного осаждения, суть которого состоит в том, что осадитель не приливают к раствору, содержащему осаждаемые ионы, а он медленно и постепенно образуется за счет протекания химической реакции во всем реакционном объеме. Несмотря на распространение данного метода, его использование для получения железоксидных пигментов ограничено [9].

В данной работе осаждение проводили с помощью вспомогательного вещества – карбамида. При температуре 90–100 °С  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  достаточно интенсивно гидролизуются с образованием осадителя по реакции [10]:



Следует полагать, что в результате разложения карбамида при нагревании суспензии основного сульфата железа (III) будет наблюдаться монотонное повышение pH, приводящее к равномерному протеканию во всем объеме реакционной смеси процессов гидролиза и нейтрализации, а также одновременному зарождению большого количества центров кристаллизации гематита.

В качестве сырья для получения основного сульфата железа (III) использовали сульфат железа (II) марки «ч.» и технический железный купорос, получаемый регенерацией травильных растворов на Белорусском металлургическом заводе. Проведенные исследования показали, что состав технического железного купороса существенно отличается от реактивного содержанием воды (12,5 моль  $\text{H}_2\text{O}$  и 5,5 моль на 1 моль  $\text{FeSO}_4$  соответственно), а также

наличием свободной серной кислоты в количестве 0,9–1,1%. Для получения основного сульфата железа (III) использовали данные [6], согласно которым реактивный сульфат железа (II) сушили при 105–110 °С в течение 1,5–2 ч на воздухе, измельчали до размера частиц менее 0,1 мм и прокаливали при 250 °С и толщине слоя 2–4 мм в течение 4–6 ч. При применении в качестве исходного реагента технического железного купороса дополнительно проводили его сушку при 60 °С с целью удаления свободной и частично кристаллизационной воды. Известно, что при нагревании железного купороса ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) выше температуры 64 °С происходит его плавление в кристаллизационной воде; обезвоживание плава при повышении температуры сопровождается образованием стеклообразной, трудноизмельчаемой массы. Высушенный при 60 °С технический купорос имел следующий состав:  $\text{FeO}$  – 40,7%;  $\text{H}_2\text{O}$  – 5,5%;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 0,5%. В дальнейшем получение из него основного сульфата железа (III) проводили по описанной выше методике. Степень окисления рассчитывали по результатам химического анализа на Fe (II) и Fe (III).

Известно [6], что наличие свободной серной кислоты в сульфате железа (II) при его термообработке значительно снижает окисления Fe (II). На рис. 1 (кривая а) показано изменение степени окисления Fe (II) от продолжительности термообработки высушенного технического сульфата железа (II) при 250 °С. Как следует из экспериментальных данных, степень окисления Fe (II) при термообработке сульфата железа (II) не превышает 70%. Как показано авторами [6], а также, как показано в данной работе, термообработка реактивного сульфата железа (II) при таких же условиях приводит к окислению железа (II) на 95–97%. Поэтому была изучена возможность повышения степени окисления Fe (II) путем нейтрализации свободной серной кислоты. Для нейтрализации свободной серной кислоты перед термообработкой в технический сульфат железа (II) вводили избыток карбамида при мольном соотношении кислота : карбамид 1 : 2.

Как следует из представленной на рис.1б зависимости, максимально достижимая степень окисления Fe (II) при термообработке смеси сульфата железа (II) и карбамида составляет 95%, что сравнимо со степенью окисления Fe (II) при термообработке реактивного сульфата железа (II). Следовательно, введение карбамида позволяет синтезировать основной сульфат железа (III) из технического железного купороса с содержанием Fe(II) на уровне 1,5–2%.

Для исследования процесса гидролиза основного сульфата железа (III), содержащего 4–6%  $\text{FeSO}_4$ , готовили его суспензию в растворе карбамида при мольном соотношении  $\text{FeOHSO}_4$  : карбамид, равном 1 : 1–3. Обработку суспензии основного сульфата железа (III) проводили при  $97 \pm 1$  °С с перемешиванием. Образцы твердой фазы промывали до отсутствия реакции на сульфат-ионы в промывных водах и сушили до постоянной массы при 105 °С.

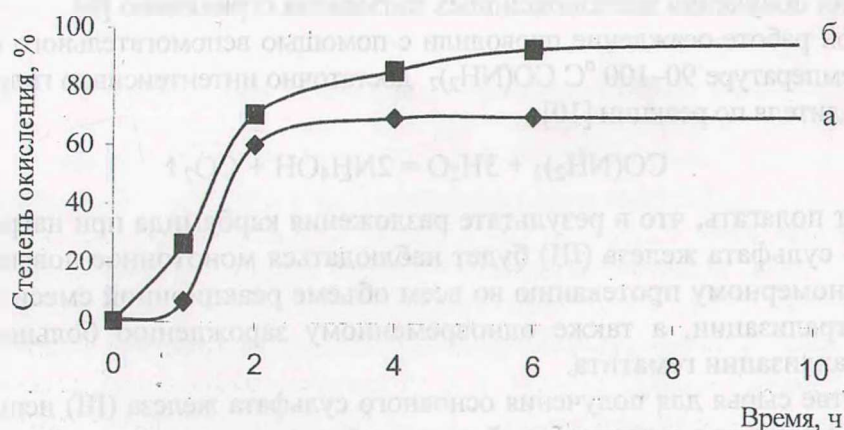


Рис. 1. Зависимость степени окисления Fe (II) от продолжительности термообработки технического сульфата железа (II) без карбамида (а); в присутствии карбамида (б)

Введение карбамида в суспензию основного сульфата железа (III) не приводит к значительному изменению начального pH смеси. Начальное значение pH суспензии при мольном соотношении  $\text{FeOHSO}_4 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , равном 1 : 1; 1 : 2; 1 : 3 и 1 : 0 составляет 2,8; 3,0; 3,2 и 2,4 соответственно. Дальнейшее изменение pH суспензии, как видно из рис. 2, в присутствии карбамида и без него имеет существенные различия. В системе  $\text{FeOHSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при температуре 97 °С наблюдается монотонное понижение pH суспензии во времени (рис. 2а), тогда как в системе  $\text{FeOHSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$  в течение первых 1–2 ч pH понижается до значений 0,8–1,8, а затем растет до 5,0–8,0 в зависимости от состава исходной смеси. Такой ход кривых свидетельствует о высокой скорости гидролиза  $\text{FeOHSO}_4$  в начальный период процесса. При дальнейшей обработке превалирующим является процесс разложения карбамида, вызывающий рост pH.

Изменение pH суспензии оказывает значительное влияние на содержание соединений Fe (III) в жидкой фазе. В кислой среде содержание Fe (III) достигает 60 г/л. По достижении pH равного 4,2 наблюдается практически полный переход соединений Fe (III) в твердую фазу, что согласуется с данными [11].

Результаты исследования влияния соотношения  $\text{FeOHSO}_4$  : карбамид на скорость и степень гидролиза основного сульфата железа (III) представлены на рис. 3. Как видно из приведенных данных, введение карбамида значительно ускоряет гидролиз  $\text{FeOHSO}_4$ . В системе  $\text{FeOHSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  после 20 ч степень гидролиза достигает невысоких значений: при соотношении  $\text{FeOHSO}_4 : \text{H}_2\text{O}$ , равном 1 : 5 – 6,0 %, а при увеличении содержания воды в суспензии (соотношение  $\text{FeOHSO}_4 : \text{H}_2\text{O}$  1 : 25) – 26,4%. При стехиометрическом введении карбамида после 20 часов степень гидролиза возрастает до 80%. Применение избытка карбамида позволяет достигать высокой степени гидролиза – свыше 90% уже после 10 ч, а после 20 ч она приближается к 100%.

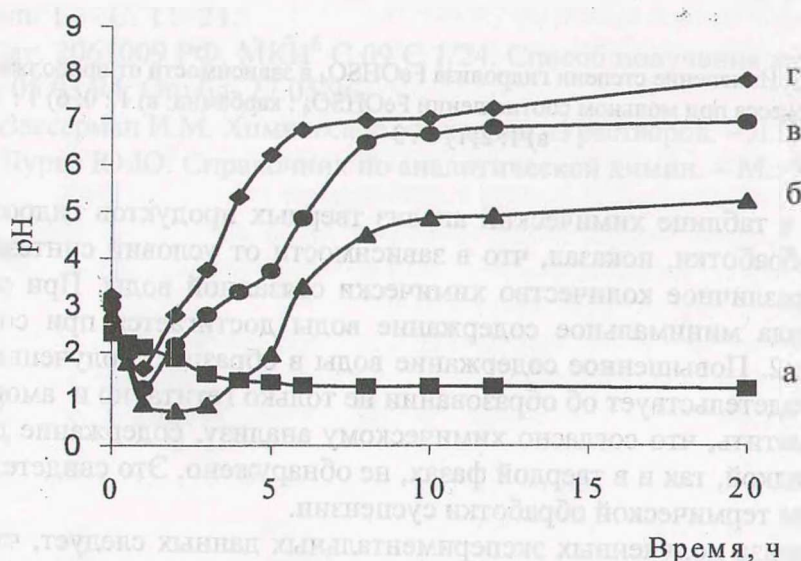


Рис. 2. Зависимость pH суспензии от продолжительности при мольном соотношении  $\text{FeOHSO}_4 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ : а) 1:0; б) 1:1; в) 1:2; г) 1:3

Как показали результаты рентгенофазового анализа (рис. 4а), гидролитические превращения в системах  $\text{FeOHSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$  и  $\text{FeOHSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  приводят к образованию промежуточной кристаллической фазы основных сульфатов железа (III) состава  $\text{Fe}(\text{OH})_{3-2x}(\text{SO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $x = 0,5-0,9$ ;  $n = 0,6-1$ . Однако, если в системе  $\text{FeOHSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  в данных условиях эта фаза является устойчивой, то в присутствии карбамида ее наличие фиксируется только в первые 8 ч обработки.

Как следует из [7–8], конечными продуктами гидролиза в системе соль железа – основание – вода могут являться  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ ,  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$ , а также аморфные соединения, в частности гидроксиды железа (III). Исследование фазового состава конечных продуктов гидролиза показало, что при соотношении  $\text{FeOH}\text{SO}_4$  : карбамид, равном 1 : 1–2 основной конечной кристаллической фазой является гематит (рис. 4б). Одновременно с этим на дифрактограммах присутствуют малоинтенсивные максимумы (4,19, 2,44), характерные для гетита. Увеличение содержания карбамида в системе приводит к образованию в качестве основной кристаллической фазы гетита (рис. 4в).

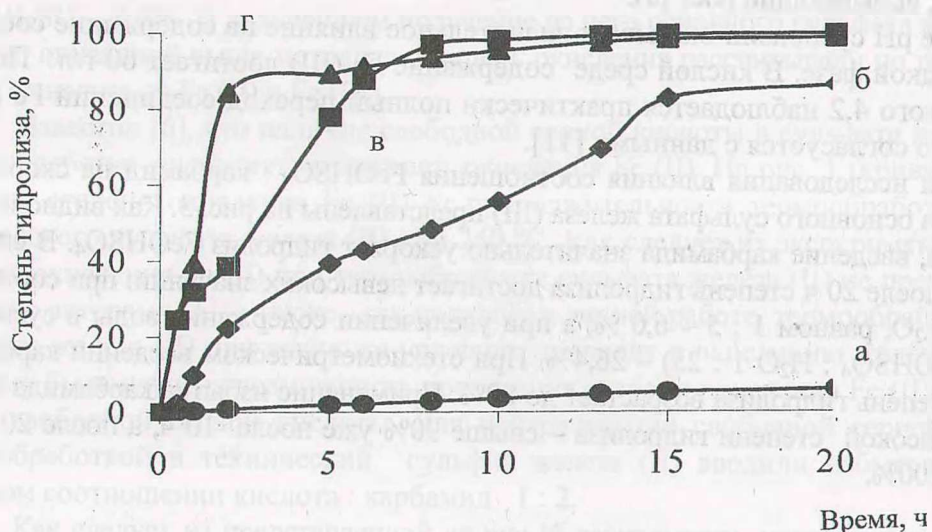


Рис. 3. Изменение степени гидролиза  $\text{FeOH}\text{SO}_4$  в зависимости от продолжительности процесса при мольном соотношении  $\text{FeOH}\text{SO}_4$  : карбамид: а) 1 : 0; б) 1 : 1; в) 1 : 2; г) 1 : 3

Приведенный в таблице химический анализ твердых продуктов гидролиза, полученных после 20 ч обработки, показал, что в зависимости от условий синтеза в осадках может содержаться различное количество химически связанной воды. При обработке в присутствии карбамида минимальное содержание воды достигается при соотношении  $\text{FeOH}\text{SO}_4$  :  $\text{H}_2\text{O}$  = 1 : 2. Повышенное содержание воды в образцах, полученных при соотношении 1 : 3 свидетельствует об образовании не только гетита, но и аморфных продуктов. Следует отметить, что согласно химическому анализу, содержание двухвалентного железа, как в жидкой, так и в твердой фазах, не обнаружено. Это свидетельствует об его окислении по мере термической обработки суспензии.

Исходя из анализа полученных экспериментальных данных следует, что одновременно высокая степень и скорость гидролиза, а также максимальное содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в конечном продукте обеспечивается при соотношении  $\text{FeOH}\text{SO}_4$  :  $\text{H}_2\text{O}$  1 : 2.

Электронно-микроскопический анализ полученного при таком соотношении продукта показал, что его частицы близки по форме, а размер большинства из них находится в пределах 0,2–0,8 мкм.

Таким образом, введение карбамида приводит к значительному ускорению процесса гидролиза  $\text{FeOH}\text{SO}_4$  и позволяет получать при температуре ниже  $100^\circ\text{C}$  в качестве основного конечного продукта гематит, с близким к монодисперсному распределением частиц по размеру. Полученные данные могут служить основой для создания промышленного, низкотемпературного способа получения красных железистооксидных пигментов на основе железного купороса.

Таблица

Исходное мольное соотношение FeOHSO <sub>4</sub> : карбамид	Содержание в конечном продукте, %		
	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
1:0	48,6	45,9	5,6
1:1	8,0	78,6	13,4
1:2	0,5	94,1	5,4
1:3	1,1	81,8	17,2

### ЛИТЕРАТУРА

1. Агафонов Г.И., и др. Универсальная гидротермальная технология синтеза красных железистых пигментов // ЛКМ. – 1999. – № 7–8. – С. 41–46.
2. Ермилов, П.И. и др. Пути развития производства и применения неорганических пигментов // ЛКМ. – 1984. – № 2. – С. 16–19.
3. Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толкачев И.А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. – Л.: Химия, 1987. – 200 с.
4. А. с. 1809833 СССР, МКИ<sup>3</sup> С 09 С 1/24. Способ получения пигментного оксида железа (III) α-модификации. Заявл. 05.06.90; Оpubл. 15.04.93.
5. Корсунский, Л.Ф. и др. Неорганические пигменты: Справочник. – СПб.: Химия, 1992. – 336 с.
6. Клименко К. В. Гидротермальный синтез красных железистых пигментов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук.– Киев, 1995.
7. Пыхтеев, О.Ю. и др. Химическое превращение полиядерных продуктов гидролиза железа(III) в частично нейтрализованных растворах // ЖОХ. – 1998. – Т. 68. – Вып. 6. – С. 905–911.
8. Пыхтеев, О.Ю. и др. Гидролиз аквакомплексов железа (III) // ЖПХ. – 1999. – Т. 72. – Вып. 1. – С. 11–21.
9. Пат. 2061009 РФ, МКИ<sup>6</sup> С 09 С 1/24. Способ получения железистых пигментов. Заявл. 05.03.94; Оpubл. 27.05.96.
10. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1980. – 208 с.
11. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1971. – 456 с.