

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ
Fe(II), ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ FeSO₄ – H₂SO₄ –
CaCO₃ – H₂O – МОДИФИЦИРУЮЩАЯ ДОБАВКА**

Оксиды и оксигидроксиды железа (III) представляют собой обширный класс соединений, широко используемых в качестве неорганических пигментов, магнитных материалов, катализаторов. Одним из основных путей их получения является окисление соединений железа (II) с образованием частиц, имеющих разную морфологию и кристаллическое строение. В работе [1] показано, что при окислении соединений Fe (II) в водной среде, механизм и кинетика процесса определяется рядом факторов, одним из которых является значение pH. В области $\text{pH} \geq 6$, основной окисляемой формой железа (II) становится гидроксид железа. При $6,5 < \text{pH} < 9,0$ процесс окисления, приводящий к образованию анизотропных частиц лепидокрокита $\gamma\text{-FeOON}$ или гетита $\alpha\text{-FeOON}$, протекает через образование промежуточных соединений – гидроксосолей Fe (II) – Fe (III) общей формулой $[\text{Fe}^{2}_{1-x}\text{Fe}^3_x(\text{OH})_2]^{x+} \cdot [(\text{x/n})\text{A}^{\text{n}}-(\text{m/n})\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ (так называемых «зеленых ржавчин»). Научный и практический интерес представляют исследования превращений, протекающих по механизму топохимических реакций в системах, представляющих собой пастообразную смесь продуктов, образующихся при взаимодействии компонентов в системе $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-O}_2$. Ранее показано [2], что продуктами конверсии являются гипс, метастабильные железосодержащие фазы, переходящие при термообработке в CaSO_4 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

В данной работе исследован процесс окисления соединений железа (II), образующихся в системе $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-O}_2$ – модифицирующая добавка. Целью применения модификаторов является повышение кроющей способности, цветостойкости, атмосферостойкости пигментного материала, получаемого в указанной системе.

Исходными компонентами служили: технический железный купорос, мас. %: FeSO_4 – 52; $\text{H}_2\text{O}_{\text{общ}}$ – 46,97; H_2SO_4 – 0,98; н.о. – 0,05 и мел: CaCO_3 – 90; MgCO_3 – 1,68; $\text{H}_2\text{O}_{\text{общ}}$ – 7,83; н.о. – 0,49; модифицирующие добавки: фосфорная, борная кислоты, сульфат алюминия. Соотношение между компонентами представлено в таблице, согласно которой содержание модифицирующей добавки, воды во всех приготовленных образцах было одинаковым.

Таблица – Состав реакционной смеси при конверсии железного купороса

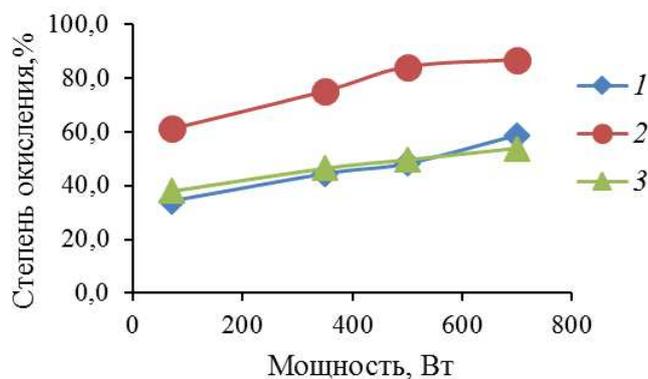
№ образца	Массовое соотношение компонентов			Общее содержание воды в реакционной смеси, мас. %
	CaCO ₃ :FeSO ₄	CaCO ₃ :H ₂ O _(внос)	M:FeSO ₄	
1	0,71:1	1,05:1	0,02:1	48,0
2	0,71:1	1,05:1	0,02:1	48,0
3	0,73:1	1:1	0,02:1	48,0
4	0,73:1	1:1	–	48,0

Примечание: 1, 2, 3 – образцы, модифицированные фосфорной кислотой, сульфатом алюминия, борной кислотой; 4 – не модифицированный; M – модификатор

Смешение сырьевых компонентов осуществляли в лабораторном блендере в течение 20 минут. При этом было отмечено заметное отличие в цвете образующихся пастообразных продуктов, полученных с использованием H₃PO₄, Al₂(SO₄)₃ и H₃BO₃: грязно-черный цвет характерен для реакционных смесей, в которые вносили фосфорную, борную кислоты; грязно-серый цвет – для алюмосодержащих продуктов. Независимо от типа модификатора, pH среды во всех образцах составлял ~6,0.

Окисление соединений Fe (II), образующихся при конверсии FeSO₄, проводили в СВЧ при мощности 70, 350, 500 и 700 Вт и различной продолжительности. Пастообразные продукты конверсии сначала подвергали микроволновой обработке при 70 Вт в течении 2-2,5 часов до полного удаления свободной воды. Образовавшийся продукт представлял собой твердые конгломераты, которые измельчали в планетарной мельнице до порошкообразного состояния. Последующую обработку в СВЧ проводили последовательно при 350, 500 и 700 Вт. На рисунке 1 показано изменение степени окисления соединений Fe (II) в исследуемых образцах №1-3 в зависимости от мощности излучения и типа модификатора. Продолжительность микроволновой обработки во всех случаях составляла 30 минут. Из анализа экспериментальных данных следует, что несмотря на одинаковые условия окисления содержание соединений железа (II) в образцах с различными модификаторами заметно отличается уже после обработки в СВЧ при 70 Вт. Так, степень окисления соединений Fe (II) в алюминийсодержащем образце после обработки при 70 Вт достигает 61,18 %. В то же время, бор- и фосфорсодержащие образцы отличаются сравнительно низкой степенью окисления (34 и 38 %, соответственно) и, следовательно, более высоким содержанием соединений железа (II) (15,35 и 13,62 мас.%). Согласно экспериментальным данным, повышение мощности излучения сопровождается резким снижением содержания соединений железа (II) в алюминийсодержащем образце и повышением содержания железа (III). Для других образцов, модифицированных фосфорной и

борной кислотой, влияние повышения мощности излучения на процесс окисления не столь существенно (рисунок 1).



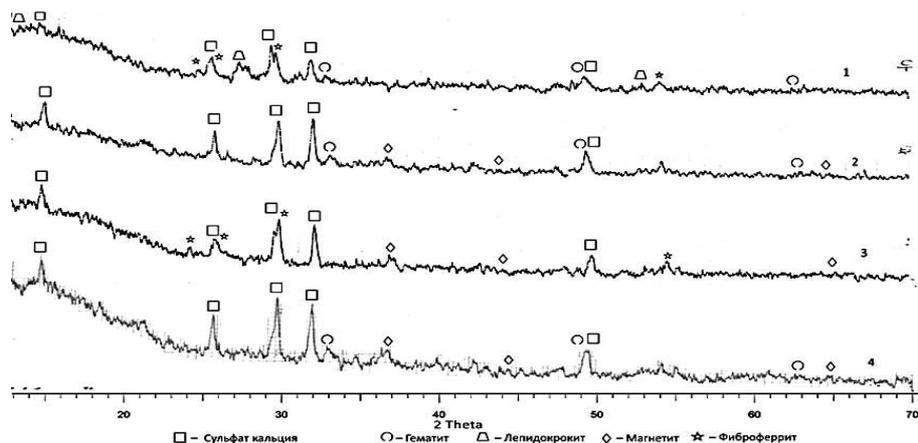
Образцы, модифицированные фосфорной кислотой (1), сульфатом алюминия (2), борной кислотой (3)

Рисунок 1 – Зависимость степени окисления образцов от мощности микроволновой обработки

Исходя из полученных данных продолжительность микроволновой обработки при мощности излучения 700 Вт по-разному влияет на процесс окисления соединений железа (II) в исследуемых образцах. Содержание соединений железа (II) в борсодержащем образце остается постоянным при увеличении обработки от 0,5 до 3,0 часов, в то время как в фосфорсодержащем образце содержание Fe (II), в пересчете на FeO, уменьшается с 8,75 до 2,58 мас. %, а в алюминийсодержащем – с 2,30 до 0,70 мас. %.

Согласно [1], образование промежуточных фаз при окислении соединений Fe (II) может проходить двумя параллельными путями: по механизму «растворение – окисление – осаждение», и путем роста частиц из агрегатов гидросолей Fe(II) – Fe(III) в результате протекания твердофазного окисления. Исходя из этого, можно полагать, что процесс окисления соединений Fe(II) в исследуемых образцах носит, преимущественно, твердофазный характер, скорость которого лимитируется диффузией кислорода к поверхности твердой фазы.

Рентгенофазовый анализ образцов (рис.2), полученных при микроволновой обработке в течении 3,0 часа при 700 Вт, показал наличие в них безводного сульфата кальция и плохо окристаллизованных железосодержащих фаз, среди которых проявляются гематит (α -Fe₂O₃), фиброферрит (Fe₂O₃·0,42SO₃·2,05H₂O), лепидокроцит (γ -FeOOH), а также ряд малоинтенсивных пиков, которые скорее всего можно отнести к сложным по анионному составу основным солям железа.



Образцы, модифицированные фосфорной кислотой (1), сульфатом алюминия (2), борной кислотой (3); не модифицированный (4)
Рисунок 2 – Рентгенограммы образцов, полученных микроволновой обработкой при 700 Вт

Наиболее четко проявляются на рентгенограмме алюминийсодержащего образца пики с $d = 2,6770, 1,8275, 1,4781$, характерные для (α - Fe_2O_3), менее отчетливо на рентгенограмме фосфорсодержащего образца. Для борсодержащих образцов образование гематита при заданных условиях рентгенографически не обнаруживается.

Таким образом, проведенное исследование показало, что степень окисления соединений железа (II) зависит от типа модифицирующей добавки в системе $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-O}_2$. Отмечено ускоряющее действие $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ на процесс окисления соединений Fe (II) в 2,0 – 2,5 раза по сравнению с H_3PO_4 и H_3BO_3 . Установлено образование и формирование фазы гематита в алюмо-, фосфорсодержащих образцах уже на стадии микроволновой обработки исследуемых образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попов В.В., Горбунов А.И., Левина Е.Ф. 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.

2. Получение железокальцийсодержащих пигментных материалов для окрашивания строительных изделий / Л.С. Ещенко и др. // Инновационные силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы и изделия: свойства, строение, способы получения: материалы Межд. науч.-техн. конф., Минск, 3 декабря 2020 г. – Минск: БГТУ, 2020. – С. 279-284.