

Фролова Л.А.

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»

Анисимова Л.Б.

Институт проблем природопользования Национальной академии наук Украины

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ГОМОГЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ ПРИ УТИЛИЗАЦИИ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

В статье представлены результаты исследований по определению условий образования гетита, лепидокрокита и магнетита из отработанных травильных растворов. Рассмотрена взаимосвязь между фазовым составом осадка и основными технологическими параметрами процесса: природа осадителя, соотношение осадитель/катион, температура, скорость подачи воздуха, рН.

Ключевые слова: травильные растворы, карбамид, пигмент, магнетит, гетит.

Постановка проблемы. Одной из главных проблем человечества является утилизация и переработка отходов, в том числе отработанных травильных растворов. Они образуются в большом количестве на предприятиях машиностроительной и металлургической отраслей промышленности. К тому же, после травления черных металлов серной кислотой отработанные травильные растворы содержат достаточное количество железа без дополнительных примесей, которое может быть использовано как вторичное сырье для получения мелкодисперсных железосодержащих порошков, используемых в качестве пигментов, магнитоносителей, катализаторов [1–3].

Современные тенденции по разработке природоохранных технологий направлены на поиск путей улучшения свойств известных материалов. Опыт многих авторов, работающих в этом направлении, показал, что травильные растворы являются дешевым перспективным сырьем по получению пигментов различной цветовой гаммы. Окисление водных растворов солей железа (II) или суспензии гидроксида железа (II) атмосферным кислородом лежит в основе промышленного процесса синтеза оксидных и оксигидроксидных соединений Fe (II) и Fe (III). Многообразие возможных фазовых превращений, зависящих от степени окисления железа и модификации получаемых продуктов в изучаемых системах, уже многие годы привлекает исследователей. Анализ полученных результатов показывает некоторую противоречивость. Особенно это касается усло-

вий получения целевых продуктов – магнетита и гетита [4; 5].

Процессы получения оксидов и оксигидроксидов железа осаждением аммиаком и свойства таких осадков подробно рассматривались [6]. Использование аммиака не всегда оправдано вследствие его токсичности и сложности обеспечения безопасной эксплуатации оборудования. Использование карбамида, медленно гидролизующегося при температуре 50–100°C, дает возможность избежать локальных превышений рН, предотвращает точечные пересыщения в растворе, обеспечивает возможность регулирования процесса. Известно, что гомогенное осаждение в присутствии карбамида ведет к образованию гидроксидов железа, алюминия, циркония, кальция. Поэтому эти исследования были направлены на изучение влияния параметров процесса осаждения карбамидом на фазовый состав образующихся соединений.

В работах установлено, что фазовый и дисперсный состав полученных продуктов зависит от температуры, исходного рН, исходной концентрации катионов железа, природы окисляющего агента и скорости окисления, порядка подачи осадителя [5; 7–10]. В работе [3] было показано, что при рН-статическом режиме фазовый состав изменяется в последовательности $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, при повышении температуры в рН-динамическом режиме зависимость фазового состава и размера кристаллитов от скорости подачи окислителя несколько другая – $\alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$.

В работах авторы приводят диаграммы, на которых отсутствует магнетит [11–13]. До сих пор дискуссионным является вопрос о том, какие из них из этих параметров синтеза являются определяющими [14], что не позволяет оптимизировать условия синтеза.

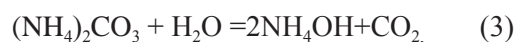
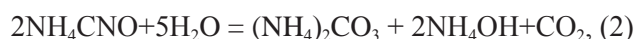
Постановка задания. Цель данной работы – построение диаграмм фазообразования в зависимости от природы осадителя и условий проведения синтеза. В качестве гидролизующих агентов использовали карбамид и карбонат аммония.

Методика проведения эксперимента. Для эксперимента использовались сульфат железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ марки «ч», карбонат аммония (NH_4CO_3) марки «ч» и карбамид $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (ГОСТ 6691-77). Исследования по изучению кинетики проводились в термостатируемом реакторе, оснащённом барботёром, с обратным холодильником. Готовились модельные растворы с концентрацией сульфата железа, соответствующей травильным растворам. Для исследований были приняты следующие условия: концентрация FeSO_4 – 0,5 моль/дм³, концентрация $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, NH_4CO_3 – 1,0 моль/дм³, температура – 20–100°C, скорость подачи воздуха 2–10 мин⁻¹. Молярное отношение (n) начальных концентраций осадителя к сульфату железа(II) составляло $n = 1-12$. Карбамид добавлялся к раствору FeSO_4 после достижения им заданной температуры. Концентрация сульфата железа (II) определялась перманганатометрическим методом. Концентрация карбамида определялась фотометрическим методом, основанным на измерении оптической плотности окрашенного раствора при длине волны $\lambda = 420$ нм. Для измерения оптической плотности использовался спектрофотометр UV-5800PC. Фазовый состав образующихся соединений определяли с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-2.

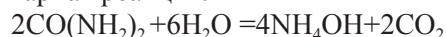
Фазовые диаграммы строили на основании анализа полученных при различных условиях порошкообразных образцов.

Результаты и их обсуждение. Общую схему образования оксидов и оксигидроксидов железа (III) гомогенным осаждением из сульфатных растворов железа (II) можно представить следующим образом. Гидролиз карбамида проходит по реакциям с образованием цианата аммония с последующим гидролизом цианата до карбоната аммония, который разлагается на аммиак и углекислый газ. Поскольку молярное соотношение варьировалось, количество гидроксил групп изменялось прямо пропорционально.

Для полного осаждения солей железа в виде малорастворимых соединений необходимо, чтобы карбамид присутствовал в избытке в реакционной смеси, поскольку исходные растворы железа (II) имеют $\text{pH} = 1,5-2,0$. Таким образом, первой стадией является нейтрализация свободной кислоты образующимся гидроксидом аммония. Реакция гидролиза карбамида проходит при температуре 50–100°C в несколько стадий (1–3). Коэффициенты абсорбции углекислого газа и аммиака в 100 г воды составляют соответственно 0,335 и 89,5 при температуре 10°C, с повышением температуры растворимость газов снижается. Выделяющийся свободный аммиак мгновенно реагирует с водой с образованием аммиачной воды, с другой стороны, углекислый газ образует угольную кислоту в значительно меньших количествах, поскольку равновесие сильно сдвинуто в сторону разложения кислоты. Таким образом, реакцией образования карбоната железа можно пренебречь.



Суммарная реакция:



Вторым этапом является образование гидроксида железа (II) или основного сульфата железа (II) в зависимости от молярного соотношения карбамид/железо (II):



Третья стадия – окисление соединений двухвалентного железа до трехвалентного по несколькими возможным схемам:



Таким образом, состав полученного продукта в значительной степени зависит от начального pH , температуры, молярного соотношения карбамид/железо (II). Однако можно предположить, что эти факторы опосредовано влияют на фазовый состав за счет изменения скорости окисления, которая является определяющей при формировании продукта. Результаты изучения влияния соотношения карбамид/железо (II) при разных температурах представлены на рис. 1. При увеличении n от 1 до 12 и при фиксированных параметрах синтеза существует следующая последовательность фазообразования: $\alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \gamma\text{-FeOOH} + \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$. В интервале температур 0–30°C не происходило осадкообразования, раствор зеленого цвета

(присутствовал FeSO_4), в интервале $30\text{--}60^\circ\text{C}$ происходит окисление до $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

С увеличением температуры при взаимодействии соли железа (II) с продуктами гидролиза карбамида образуются малорастворимые соединения железа $\alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ (в диапазоне температур $80\text{--}90^\circ\text{C}$). При фиксированных условиях проведения процесса (температура $90\text{--}100^\circ\text{C}$) с увеличением значения n наблюдается следующая последовательность образования фаз: $\alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$. Было установлено, что оптимальными условиями получения магнетита является температура 82°C , молярное соотношение карбамида к соли железа (II) 9.

Очевидно, что влияние температуры в этом случае носит двойственный характер, с одной стороны, ускоряет процесс окисления до трехвалентного железа, с другой стороны, за счет гидролиза карбамида повышается значение pH. Поскольку pH раствора изменяется в процессе гидролиза от 1,5 до 11, в зависимости от полноты протекания процесса, то фазовый состав зависит и от продолжительности процесса. Поэтому образование

магнетита происходит при значениях $n=8\text{--}12$, обеспечивающих не только высокие значения pH, но и избыток гидроксил-ионов.

Для выяснения закономерностей изменения фазового состава полученных оксидных соединений железа при изменении температуры и скорости подачи воздуха были проведены исследования при $n=8$, температурный интервал $20\text{--}60^\circ\text{C}$ и скорость подачи воздуха $4\text{--}12\text{ мин}^{-1}$.

Анализ полученной диаграммы показывает, что высокие скорости окисления, соответствующие скорости подачи воздуха $8\text{--}10\text{ мин}^{-1}$ приводят к образованию гетита, низкие скорости окисления приводят к образованию магнетита. Температурный интервал процесса – $60\text{--}100^\circ\text{C}$. Можно сделать вывод, что оптимальными условиями получения магнетита являются скорость подачи воздуха $4\text{--}6\text{ мин}^{-1}$ и температура реакционной среды $65\text{--}100^\circ\text{C}$.

Учитывая то обстоятельство, что промежуточным продуктом разложения карбамида является карбонат аммония, интересен сравнительный анализ фазовых диаграмм. Гидролиз карбоната

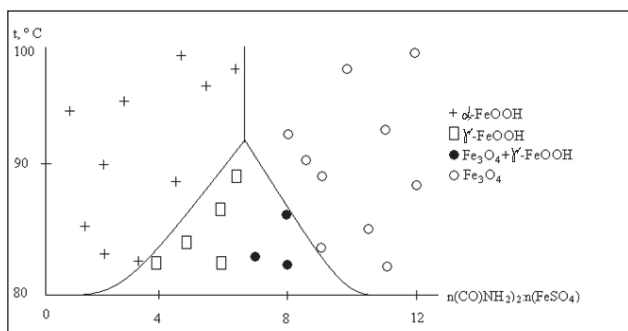


Рис. 1. Зависимость фазового состава получаемого осадка в системе $\text{FeSO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ от температуры и молярного соотношения n

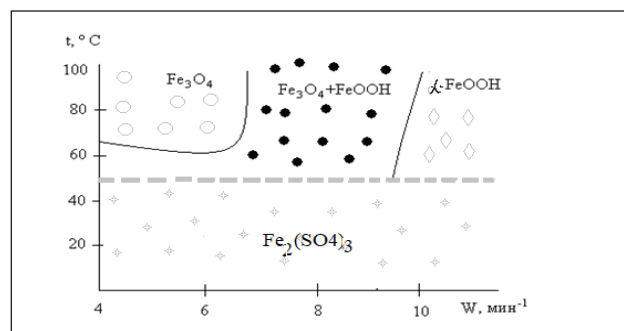


Рис. 2. Зависимость фазового состава получаемого осадка в системе $\text{FeSO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ от температуры и скорости подачи воздуха ($n=8$)

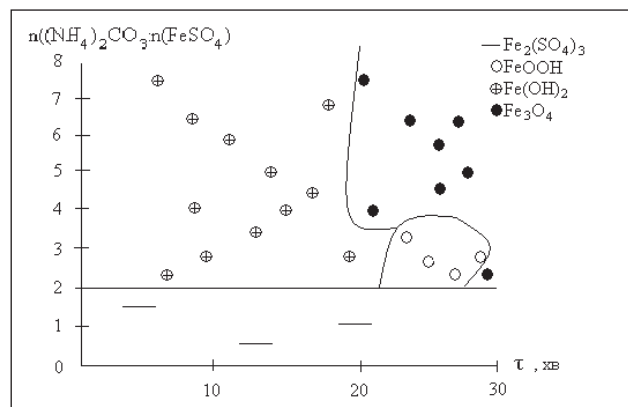


Рис. 3. Зависимость фазового состава получаемого осадка в системе $\text{FeSO}_4 - (\text{NH}_2)_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ от температуры и продолжительности процесса

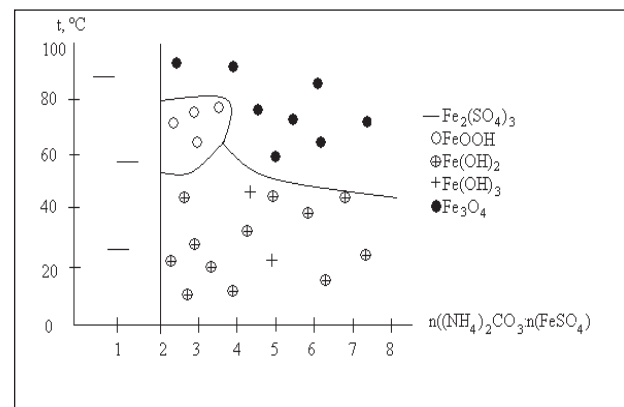
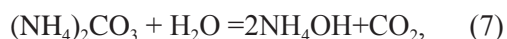


Рис. 4. Зависимость фазового состава получаемого осадка в системе $\text{FeSO}_4 - (\text{NH}_2)_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ от температуры и молярного соотношения n

аммония проходит с повышением pH среды по реакции:



во всем исследуемом диапазоне температур.

При исследовании влияния скорости подачи воздуха и кислотности среды на процесс осаждения было установлено (рис. 3, 4), что фазовый состав получаемого продукта в значительной степени зависит от температуры раствора, мольного соотношения реагирующих компонентов и продолжительности процесса. В диапазоне $t = 15\text{--}25^\circ\text{C}$ и при $n = 2\text{--}5,5$ образуется темно-зеленый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (время продувки воздухом 25–30 минут), при $t = 60\text{--}90^\circ\text{C}$ и при $n = 2\text{--}3,75$ продуктом будет оксигидроксид железа (25–30 минут подачи воздуха), при более высокой температуре и большем мольном соотношении образуется магнетит Fe_3O_4 . При $n < 2$ образуется раствор $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Диаграммы (рис. 3, 4) свидетельствуют, что при указанных условиях при взаимодействии

соли железа (II) с карбонатом аммония возможно получение двух целевых продуктов – черного и желтого железоксидных пигментов. Причем область образования магнетита значительно больше.

Выводы. Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что фазовый состав оксидных соединений железа, полученных путем гомогенного осаждения карбамидом приводит к образованию основных целевых продуктов гетита и магнетита. При этом области их образования практически одинаковы. Образование магнетита происходит при $n=8\text{--}12$. При использовании карбоната аммония преобладающей фазой является магнетит ($n=2\text{--}8$), что связано с быстрым гидролизом карбоната и резким повышением pH. Сравнительный анализ фазовых диаграмм позволил установить, что определяющей в случае получения целевых продуктов является скорость осаждения и последующего окисления.

Список литературы:

1. Legodi M.A., De Waal D. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. *Dyes and Pigments*. 2007. Т. 74. № 1. С. 161–168.
2. Ali K., Javed Y., Jamil Y. Size and Shape Control Synthesis of Iron Oxide-Based Nanoparticles: Current Status and Future Possibility. *Complex Magnetic Nanostructures*. Springer, Cham, 2017. С. 39–81.
3. Frolova L. A. Production conditions of iron oxide black from pickle liquors. *Metallurgical & Mining Industry*. 2014. № 4. С. 1–4.
4. Sütka A., Lagzdina S., Käämbre T., Pärna R., Kisand V., Kleperis J., Maiorov M., Kikas A., Kuusik I., Jakovlevs D. Study of the structural phase transformation of iron oxide nanoparticles from an Fe^{2+} ion source by precipitation under various synthesis parameters and temperatures. *Materials Chemistry and Physics*. 2015. Т. 149. С. 473–479.
5. Larese-Casanova P., Kappler A., Haderlein S. B. Heterogeneous oxidation of Fe (II) on iron oxides in aqueous systems: Identification and controls of Fe (III) product formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2012. Т. 91. С. 171–186.
6. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и Технология нанодисперсных оксидов: учебное пособие для вузов. ИКЦ «Академкнига», 2006. 309 с.
7. Alibeigi S., Vaezi M. R. Phase transformation of iron oxide nanoparticles by varying the molar ratio of Fe^{2+} : Fe^{3+} . *Chemical engineering & technology*. 2008. Т. 31. № 11. С. 1591–1596.
8. Mizukoshi Y., Shuto T., Masahashi N., Tanabe S. Preparation of superparamagnetic magnetite nanoparticles by reverse precipitation method: contribution of sonochemically generated oxidants. *Ultrasonics sonochemistry*. 2009. Т. 16. № 4. С. 525–531.
9. Perez O.P., Umetsu Y., Sasaki H. Precipitation and densification of magnetic iron compounds from aqueous solutions at room temperature. *Hydrometallurgy*. 1998. Т. 50. № 3. С. 223–242.
10. Mahmed N., Heczk, O., Söderber, O., Hannul, S. P. Room temperature synthesis of magnetite ($\text{Fe}_{3-8}\text{O}_4$) nanoparticles by a simple reverse co-precipitation Method. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – IOP Publishing, 2011. Т. 18. №. 3. С. 032020.
11. Толчев А.В., Багаутдинова Р.Р., Клещев Д.Г. Кристаллохимический аспект фазообразования в системе $\gamma\text{-FeOOH-H}_2\text{O-NaOH}$. *Журнал прикладной химии*. 2001. Т. 74. № 1. С. 389–394.
12. Клещев Д.Г., Толчев А.В., Первушин В.Ю. Фазообразование в системах $\alpha(\delta)\text{-FeOOH-M}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$ (M-Mn, Co, Zn). *Неорганические материалы*. 2004. Т. 40. № 3. С. 317–322.
13. Клещева Р.Р., Клещев Д.Г., Толчев А.В., Попов М.А., Первушин В.Ю. Влияние параметров синтеза на фазообразование в системе $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{O-H}^+/\text{OH}^- \text{-O}_2$ ($3.5 \leq \text{pH} \leq 13$). *Журнал прикладной химии*. 2003. Т. 76. № 9. С. 1419–1423.
14. Kovacheva D., Ruskov T., Krystev P., Asenov S., Tanev N., Mönch I., Koseva R., Wolff U., Gemming T., Markova-Velichkova M., Nihtianova D., Arndt K.-F. Synthesis and characterization of magnetic nano-sized Fe_3O_4 and CoFe_2O_4 . *Bulgarian Chemical Communications*. 2012. Т. 44. С. 90–97.

**ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В УМОВАХ ГОМОГЕННОГО ОСАДЖЕННЯ
ПРИ УТИЛІЗАЦІЇ ТРАВІЛЬНИХ РОЗЧИНІВ**

У статті представлені результати досліджень умов утворення гетиту, лепідокрокіту і магнетиту з відпрацьованих травільних розчинів. Розглянуто взаємозв'язок між фазовим складом осаду і основними технологічними параметрами процесу: природа осаджувача, співвідношення осаджувач/катіон, температура, швидкість подачі повітря, рН.

Ключові слова: травільні розчини, карбамід, пігмент, магнетит, гетит.

**PHASE TRANSFORMATIONS UNDER CONDITIONS
BY HOMOGENEOUS PRECIPITATION WITH UTILIZATION OF PICKLE LIQUORS**

In article the research results of conditions of formation of goethite, lepidocrocite and magnetite from pickle liquor are presented. Interrelation between phase composition of precipitate and basic technological parameters of the process: nature precipitant, relation precipitant/cation, temperature, speed of air delivery, pH is considered.

Key words: pickle liquors, urea, pigment, magnetite, goethite.