

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ FeSO_4 И (ИЛИ) СУСПЕНЗИЙ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

Р.Р. Клещева, М.А. Попов, Д.Г. Клещев, А.В. Толчев

В широких интервалах значений рН, температуры, суммарной концентрации железа (II) и скорости подачи воздуха исследованы закономерности фазообразования при окислении в квазистационарных условиях водных растворов FeSO_4 и (или) суспензий $\text{Fe}(\text{OH})_2$ кислородом воздуха. Установлены зависимости средней скорости окисления, фазового и дисперсного состава формирующегося осадка от вышеуказанных параметров.

Введение

Реакция окисления водных растворов солей железа (II) и (или) суспензий гидроксида железа (II) кислородом воздуха лежит в основе технологических процессов синтеза неорганических пигментов, ионообменных материалов, катализаторов химических реакций и др. на основе оксидных, в том числе гидратированных, соединений железа (III) [1–4]. Установлено [2–11], что фазовый (ФС) и дисперсный (ДС) составы образующихся продуктов зависят как от термодинамических (температуры и рН реакционной среды, концентрации ионов железа (II) в растворе и (или) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в суспензии и др.), так и кинетических (средней скорости реакции окисления \tilde{V}) параметров синтеза. Показано [4–6], что при $\tilde{V} \approx \text{const}$ ФС с ростом температуры t изменяется в последовательности $\gamma(\delta)\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, причем средний размер кристаллов d этих фаз изменяется симбатно с температурой; при $t \approx \text{const}$ зависимости ФС и ДС от \tilde{V} противоположны предыдущим [6, 11]. Из-за многопараметрической зависимости ФС и ДС вопрос о том, какие из вышеуказанных параметров играют определяющую роль, до настоящего времени остается дискуссионным [2, 4–7], что не позволяет оптимизировать синтез продуктов с воспроизводимыми свойствами.

Целью данной работы являлось уточнение закономерностей фазообразования при окислении водных растворов FeSO_4 и (или) суспензий $\text{Fe}(\text{OH})_2$ кислородом воздуха при квазипостоянных значениях температуры и рН реакционной среды.

Экспериментальная часть

Исходными реагентами служили водные растворы сульфата железа (II) (квалификация «хч»; раствор предварительно восстанавливали железным порошком) с концентрацией 1,7 моль/л и гидроксида натрия (квалификация «хч») с концентрацией 6,2 моль/л. Окисление вели в реакторе объемом 3 дм³, снабженном барботером с распылителем для подачи воздуха, перемешивающим устройством, системами электронагрева и термостатирования (± 2 °С), дозирования в непрерывном режиме раствора NaOH и измерения окислительно-восстановительного потенциала и рН среды. В реактор заливали расчетные количества раствора FeSO_4 и дистиллированной воды, нагревали до заданной температуры и подачей раствора NaOH достигали необходимого значения рНо реакционной среды. После этого в реактор начинали с постоянной скоростью подавать воздух, а в интервале $3,5 \leq \text{pHo} \leq 8,5$ для поддержания квазипостоянного значения рНо ($\pm 0,25$ ед.) и раствор NaOH. Окисление заканчивали после достижения окислительно-восстановительным потенциалом постоянного положительного значения, что соответствовало полноте окисления не менее 99,6%. Суммарную концентрацию железа (II) $C_{\text{Fe(II)}}$ в растворе FeSO_4 и (или) суспензии $\text{Fe}(\text{OH})_2$ варьировали от 0,25 до 0,8 моль/л (с учетом разбавления исходного раствора FeSO_4 раствором NaOH), скорость подачи воздуха V_B – от 125 до 600 дм³/ч на 1 л раствора FeSO_4 и (или)

суспензии $Fe(OH)_2$, температуру и величину рНо реакционной среды – от 15 до 80 °С и от 3,5 до 13 единиц, соответственно. В некоторых опытах в процессе окисления делали промежуточные отборы суспензий, в которых определяли состав жидкой и твердой фаз. Полученные образцы отделяли на воронке Бюхнера от маточного раствора, отмывали водой до отсутствия в фильтрате сульфат-ионов, высушивали до постоянной массы при ~70 °С и измельчали.

Среднюю скорость окисления \tilde{V} рассчитывали по формуле $\tilde{V} = C_{Fe(II)}/\tau$, где τ – длительность процесса окисления. Фазовый и дисперсный состав образцов контролировали методами рентгенофазового анализа (рентгеновский аппарат ДРОН-3; фильтрованное FeK_{α} -излучение) и трансмиссионной электронной микроскопии (электронный микроскоп УЭМВ-100К), а их химический состав – методами объемного химического анализа и термогравиметрии (дериватограф Paulik – Erdey). Средний размер кристаллов d образовавшегося осадка рассчитывали исходя из физического уширения дифракционных максимумов $\Delta 2\Theta$ по стандартной методике.

Результаты исследования и обсуждение

В первой серии опытов варьировали величину рНо раствора $FeSO_4$ и (или) суспензии $Fe(OH)_2$, а остальные параметры поддерживали квазипостоянными: $C_{Fe(II)} - 0,25 \pm 0,02$ моль/л; $V_B - 600 \pm 50$ $dm^3/ч$; температура – 20 ± 2 °С. Зависимость средней скорости окисления от величины

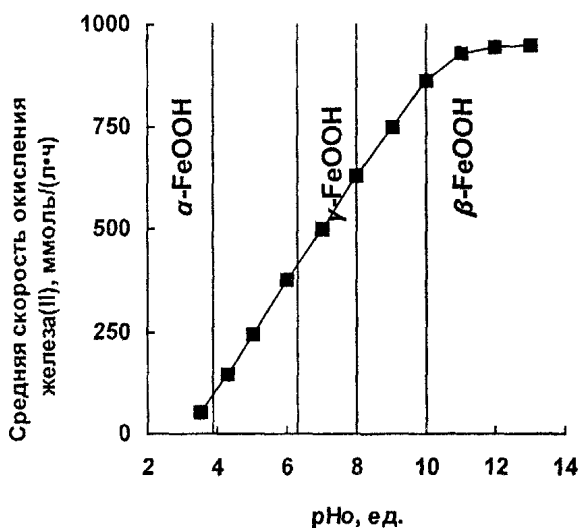


Рис. 1. Зависимость средней скорости окисления \tilde{V} раствора $FeSO_4$ и (или) суспензии $Fe(OH)_2$ и фазового состава формирующегося осадка от величины рНо реакционной среды: $C_{TB} = 25$ г/ dm^3 ; $V_B = 600$ $dm^3/ч$; $t = 20$ °С

рНо приведена на рис. 1, из которого следует, что в интервале $3,5 \leq p\text{Hо} \leq 10$ величина \tilde{V} практически линейно изменяется с рНо, возрастая от ~50 (рНо = 3,5) до ~950 ммоль $[Fe(II)]/(л \cdot ч)$ при рНо = 10, а при дальнейшем повышении рНо вплоть до 13,0 средняя скорость окисления в пределах ошибки экспериментальных данных не изменяется. Полученные результаты качественно согласуются с данными [2], указывающими на увеличение константы скорости окисления с ростом рН водных растворов солей железа (II). Вместе с тем, определенная нами абсолютная величина изменения \tilde{V} на одну единицу рН раствора $FeSO_4$ и (или) суспензии $Fe(OH)_2$ существенно (~ в 10 раз) меньше, чем приводят авторы монографии [2], что может быть обусловлено различием в параметрах процесса окисления, например, в концентрациях ионов железа (II) в растворе.

От величины рНо зависят также ФС и ДС образующегося осадка (рис. 1). В частности, в интервалах $3,5 \leq p\text{Hо} \leq 4$; $7 \leq p\text{Hо} \leq 8$ и $10 < p\text{Hо} \leq 13$ образуются оксигидроксиды железа (III) α -, γ - и δ -модификаций со средним размером кристаллов ~10, ~4 и ~9 нм соответственно. Образцы, полученные при значениях $4 < p\text{Hо} < 7$ двухфазны (α - + γ - $FeOOH$), причем по мере возрастания величины рНо в осадках симбатно изменяется массовая доля фазы γ - $FeOOH$. Фазовый состав образцов, полученных вблизи рНо ≈ 9 , непостоянен: в этой области могут образовываться различные сочетания из оксигидроксидов железа (III) α -, γ - и δ -модификаций и фазы Fe_3O_4 .

Во второй серии опытов варьировали температуру и величину рНо реакционной среды, скорость подачи воздуха V_B и суммарную концентрацию железа (II) $C_{Fe(II)}$. Зависимости средней скорости окисления, а также ФС и ДС осадка, образующегося в процессе окисления, от вышеуказанных параметров представлены в таблице. Из таблицы следует (см. опыты 1–8), что при фиксированных значениях других параметров величина \tilde{V} изменяется симбатно с ростом температуры,

причем величина относительного изменения средней скорости окисления η ($\eta = \bar{V}(t_2)/\bar{V}(t_1)$; $t_2 \gg t_1$) монотонно уменьшается с увеличением рНо от 3,0 (рНо = 3,8) до 1,4 (рНо = 7,5).

Следствием температурной зависимости \bar{V} , по-видимому, является отклонение от обнаруженной в работах [4,5] последовательности фазообразования в интервале значений $3,8 < \text{pНо} < 5,5$ раствора FeSO_4 , согласно которой при фиксированной средней скорости окисления \bar{V} фаза $\alpha\text{-FeOOH}$ по сравнению с $\gamma\text{-FeOOH}$ формируется при более высоких температурах. В опытах 1–3 (см. таблицу) эта зависимость нарушается, что скорее всего связано с изменением средней скорости окисления раствора сульфата железа (II). При дальнейшем увеличении рНо η уменьшается и последовательность фазообразования с ростом температуры приобретает обычный вид: $\gamma \rightarrow \alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ [4, 5], что иллюстрируется опытами 6–8 (см. таблицу).

В области растворов сульфата железа (II) (рНо < 5,5) увеличение $C_{\text{Fe(II)}}$, не оказывая существенного влияния на среднюю скорость окисления железа (II), приводит к возрастанию среднего размера кристаллов и увеличению массовой доли высокотемпературной фазы в бинарных смесях (опыты 12 и 13; см. таблицу). Это может быть связано с преимущественным ростом зародышей тех фаз, которые характеризуются минимумом свободной энергии.

Таблица

Зависимость средней скорости окисления \bar{V} , фазового и дисперсного состава осадка, формирующегося при окислении, от параметров процесса

№ опыта	рНо, отн. ед.	$C_{\text{Fe(II)}}$, моль/л	$V(\text{O}_2)$, $\text{дм}^3/(\text{л}\cdot\text{ч})$	t , °С	\bar{V} , ммоль/(л·ч)	Фазовый состав (размер кристаллов, нм) осадка
1	3,8	0,30	220	15	35	$\alpha\text{-FeOOH}$ (10)
2	3,8	0,30	220	30	60	$\alpha\text{-FeOOH}$ (10) > $\gamma\text{-FeOOH}$ (7)
3	3,8	0,30	220	45	95	$\alpha\text{-6FeOOH}$ (10) \approx $\gamma\text{-FeOOH}$ (7)
4	4,5	0,25	600	35	120	$\alpha\text{-FeOOH}$ (8) < $\gamma\text{-FeOOH}$ (5)
5	4,5	0,25	600	55	190	$\alpha\text{-FeOOH}$ (8) \approx $\gamma\text{-FeOOH}$ (5)
6	7,5	0,25	440	20	420	$\gamma\text{-FeOOH}$ (5)
7	7,5	0,25	440	45	500	$\alpha\text{-FeOOH}$ (10) > $\gamma\text{-FeOOH}$ (6)
8	7,5	0,25	440	80	630	$\alpha\text{-FeOOH}$ (15) \gg Fe_3O_4
9	7,5	0,25	600	20	750	$\gamma\text{-FeOOH}$ (3,5)
10	7,5	0,25	470	20	600	$\alpha\text{-FeOOH}$ (8) \ll $\gamma\text{-FeOOH}$
11	7,5	0,25	125	20	250	$\alpha\text{-FeOOH}$ (21) < $\gamma\text{-FeOOH}$ (17)
12	5,0	0,25	600	45	250	$\alpha\text{-FeOOH}$ (20) \approx $\gamma\text{-FeOOH}$ (7)
13	5,0	0,80	600	45	240	$\alpha\text{-FeOOH}$ (20) \gg $\gamma\text{-FeOOH}$
14	7,0	0,25	600	40	750	$\gamma\text{-FeOOH}$ (4)
15	7,0	0,40	600	20	400	$\alpha\text{-FeOOH}$ (11) \approx $\gamma\text{-FeOOH}$ (9)
16	7,0	0,50	600	20	210	$\alpha\text{-FeOOH}$ (17) > $\gamma\text{-FeOOH}$ (14)
17	7,0	0,60	600	20	130	$\alpha\text{-FeOOH}$ (22)

Напротив, в области значений $5,5 < \text{pНо} < 8,5$, соответствующих частичному осаждению ионов железа (II) из раствора при $C_{\text{Fe(II)}} > 0,3$ моль/л наблюдается резкое уменьшение \bar{V} и увеличение концентрации $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в суспензии (опыты 14–17; см. таблицу). Это связано с изменением в процессе окисления реологических свойств суспензий. По данным работ [12, 13] в указанном интервале рНо в качестве промежуточного соединения формируется фаза, известная в литературе как «зеленая ржавчина II», с ярко выраженной пластинчатой формой кристаллов, что приводит к резкому повышению вязкости суспензий. Вследствие этого уменьшаются, с одной стороны, растворимость и коэффициент диффузии кислорода в реакционной среде, а с другой – удельная поверхность газовой фазы из-за коалесценции пузырьков воздуха [14], что проявляется в уменьшении средней скорости окисления, увеличении среднего размера кристаллов, снижении температурной границы образования фазы $\alpha\text{-FeOOH}$.

Таким образом, из данных, представленных в таблице, следует, что ФС и ДС продуктов, формирующихся в процессе окисления, существенно зависят от скорости окисления \tilde{V} раствора сульфата железа (II) и (или) суспензии гидроксида железа (II), а \tilde{V} , в свою очередь, – от температуры и величины рНо реакционной среды, суммарной концентрации $C_{Fe(II)}$ и скорости подачи воздуха. При этом во всем исследованном диапазоне изменения параметров синтеза влияние \tilde{V} на ФС и ДС оксидных соединений железа (III) противоположно тому, которое оказывает температура. Обнаруженная зависимость фазового и дисперсного состава формирующегося осадка от параметров процесса окисления в целом согласуется с результатами исследования аналогичных систем [2, 5, 6, 11]. Это свидетельствует о том, что рост кристаллов при окислении водных растворов солей железа (II) и (или) суспензий гидроксида железа (II), особенно в области низких температур, протекает в условиях высоких пересыщений. Следствием этого являются уменьшение среднего размера кристаллов, возрастание их дефектности, образование фаз с неупорядоченной кристаллической структурой, например, $\delta-FeOOH$ (см. рис. 1).

Отметим, что при квазипостоянных значениях других параметров (опыты 1–3 и 6–8; см. таблицу) зависимости средней скорости окисления от термодинамической температуры T удовлетворительно спрямляются в координатах $\ln \tilde{V} - 1/T$ (рис. 2). Это свидетельствует об активационном характере формирования оксидных соединений железа (III), которое сопровождается элементарными реакциями окисления гидроксиаквакомплексов (ГАК) железа (II) в растворе, последующего гидролиза ГАК железа (III) и перехода их из раствора в конденсированное состояние (встраивание комплексов в решетку формирующихся фаз). Из рис. 2 следует, что величина кажущейся энергии активации E_A уменьшается с ростом рНо от 25 ± 2 (рНо = 3,8) до $7,5 \pm 0,7$ кДж/моль (рНо = 7,5). Поскольку рН полного гидролиза ионов железа (III) в водных растворах (~2,4 по данным [1,2]) по величине много меньше значений рНо, при которых проводились эксперименты, можно предположить, что лимитирующей из вышеуказанных реакций выступает реакция окисления ГАК железа (II). В этом случае выявленные зависимости \tilde{V} (см. рис. 1) и E_A (см.

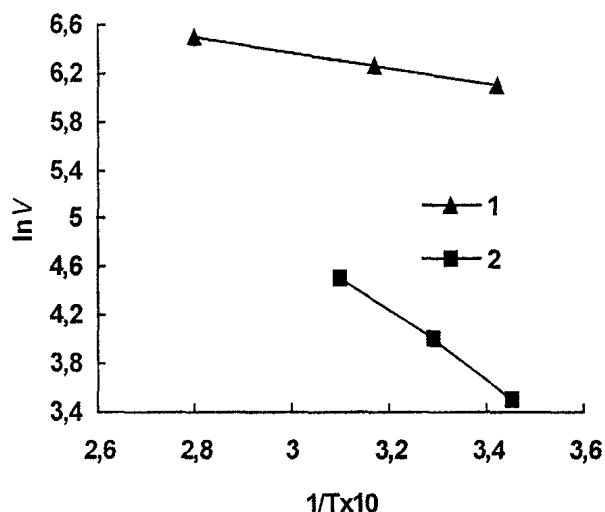


Рис. 2. Зависимости $\ln \tilde{V}$ от обратной термодинамической температуры: 1 – рНо = 3,8; $C_{ТВ} = 25$ г/дм³; $V_B = 220$ дм³/ч; 2 – рНо = 7,5; $C_{ТВ} = 25$ г/дм³; $V_B = 440$ дм³/ч

рис. 2) от величины рНо могут быть объяснены с позиций изменения степени гидролиза (величины n) и массовой доли в растворе различных ГАК железа (II) общего состава $[Fe(OH)_n]^{2-n}_{aq}$ ($0 \leq n \leq 3$).

Действительно, как показано в работе [15], ионы железа (II) в водных растворах в зависимости от величины рН присутствуют в виде ГАК с $n = 0$ ($1,5 < рН < 9$), с $n = 1$ ($4,5 < рН < 12$; максимум массовой доли этих ГАК достигается при $рН \approx 7$), с $n = 2$ ($6,5 < рН < 9,5$; максимум при $рН \approx 9$) и $n = 3$ ($рН > 8$). Следовательно, при рНо = 3,8 окислению подлежат только ГАК железа (II) с $n = 0$, а при рНо = 7,5 – три ГАК с $n = 0, 1$ и 2 , причем максимальная концентрация достигается у ГАК состава $[Fe(OH)]^+_{aq}$ ($n = 1$). Квантовохимические расчеты, проведенные в работе [16], показали, что с увеличением n у ГАК железа (II) происходит как монотонное понижение энергии низшей вакантной

$7a_{1g}$ -подобной орбитали, так и уменьшение энергетического интервала запрещенной зоны ΔE_g . Вследствие этого возрастает реакционная способность ГАК железа (II), что, по-видимому, и проявляется в уменьшении кажущейся энергии активации реакции окисления.

Выводы

1. Для квазистационарного режима окисления водных растворов сульфата железа (II) и (или) суспензий гидроксида железа (II) установлены зависимости средней скорости окисления \bar{V} , фазового и дисперсного состава осадка от термодинамических (температуры, pH, суммарной концентрации $C_{Fe(II)}$) и кинетических (скорости подачи воздуха) параметров синтеза. Выявлены области значений параметров, соответствующие образованию фаз Fe_3O_4 , α -, γ - и δ -FeOOH.

2. Показано, что в интервале $3,5 < pH < 7,5$ при прочих одинаковых параметрах синтеза величины \bar{V} симбатно, а кажущейся энергии активации E_A реакции окисления антибатно изменяются с ростом pH.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № Р 2001 урчел 03-03.

Литература

1. Реми Г. Неорганическая химия. М.: Мир, 1974. – Т. 2. – 775 с.
2. Гипергенные окислы железа / Под ред. Н.В. Петровской. – М.: Наука, 1975. – 206 с.
3. Domingo C., Rodriguez-Clemente R., Bleza M. // J. Colloid and Interface Sci. – 1994. – V. 165. – № 1. – P. 244–252.
4. Фазообразование в системе $FeSO_4 - H_2O - H^+/OH^- - H_2O_2$. / Р.Р. Багаутдинова, А.В. Толчев, Д.Г. Клещев, В.Ю. Первушин // ЖПХ. – 1999. – Т. 72. – Вып. 10. – С. 1588–1592.
5. Kiyama M. Conditions for the formation of Fe_3O_4 by the air oxidation of $Fe(OH)_2$ suspensions // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1974. – V. 47. – № 7. – P. 1646.
6. Закономерности фазообразования в системе $Fe(OH)_2 - H_2O - O_2$ / Н.Г. Краснобай, Ю.Г. Распопов, Д.Г. Клещев и др. // Журн. неорган. химии. – 1986. – Т. 31. – № 9. – С. 2215.
7. Feitknecht W. // Zs. Electrochem. – 1959. – Bd. 63. – № 1. – S. 64.
8. Das R. P., Anand S. // Hydrometallurgy. – 1995. – V. 38. – № 2. – P. 161–173.
9. T. Ishikawa, A. Ishikawa, K. Kandori, R. Orli // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1994. – V. 90. – № 17. – P. 2567–2570.
10. Гидротермальный синтез антикоррозионного пигмента «железная слюдка» / А.В. Толчев, Р.Р. Багаутдинова, Д.Г. Клещев и др. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2001. – № 1. – С. 13–15.
11. Универсальная гидротермальная технология синтеза железоокисных пигментов / Г.И. Агафонов, Д.Г. Клещев, А.В. Толчев и др. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1999. – № 7–8. – С. 41–46.
12. Misawa T., Hashimoto K., Shimodaria S. The mechanism of formation of iron oxides and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature // Corrosion Sci. – 1974. – V. 4. – № 2. – P. 131–149.
13. Detourney V., Derie R., Chodsi M. Etude de l'oxydation par aeration de $Fe(OH)_2$ en milieu chlorure // Zs. anorg. allgem. Chem. – 1976. – Bd. 427. – № 3–4. – S. 265–273.
14. Урьев Н.Б. Высокотцентрированные дисперсные системы. – М.: Химия, 1980. – 320 с.
15. Инцкирвели Л.Н., Колосов И.В., Варшал Г.М. Изучение гидролиза железа (II) методом ионного обмена // Журн. неорган. химии. – 1975. – Т. 20. – № 9. – С. 2388–2391.
16. Электронно-энергетические состояния гидроксоаквакомплексов $Fe(II)$ / Р.Р. Багаутдинова, Д.Г. Клещев, А.В. Толчев и др. // Физико-химические процессы в неорганических системах: Сб. науч. тр. – Екатеринбург: УрО РАН, 1996. – С. 35–39.

Поступила в редакцию 26 апреля 2003 г.