

УДК 546.05:546.723-12

О.М. Корчуганова, О.Л. Овсієнко, К.Р. Абузарова

**СИНТЕЗ ДРІБНОДИСПЕРСНИХ ОКСИГІДРОКСИДІВ ЗАЛІЗА (III):  
КАРБАМІДНЕ ОСАДЖЕННЯ**

The conditions of carbamide precipitation synthesis of fine-dispersed iron (III) oxyhydroxides from iron (III) sulphate and nitrate solutions were found out. In order to determine the necessary precipitant amount potentiometric precipitation titration of iron (III) sulphate and nitrate solutions with ammonia and hydrolyzed carbamide solutions were carried out. The results of these researches are expounded. The results of the investigations of precipitates properties, which were obtained from different initial solutions and characterized by different aging time, such as the precipitates phase composition and filtration properties, were presented. It was found, that the precipitation process from iron nitrate solution has less material consumption. Obtained precipitates have nanometer dispersity and the best filtration properties (less precipitant resistivity). The properties and composition changes depended on the aging time were revealed. It was determined that the filtration, physical and chemical properties of precipitates, which were obtained from the iron nitrate solution, are almost independent of the aging time. According to the results of X-ray analysis the crystal size is about 40 nm.

**Keywords:** iron oxyhydroxide, iron (III) salt, carbamide, chemical precipitation.

**Вступ**

Оксиди й оксигідроксиди заліза (далі оксиди) – важливий функціональний матеріал, що широко застосовується у різних галузях промисловості. Дрібнодисперсні оксиди заліза можуть бути використані як компоненти магнітних носіїв, контрастних агентів для магнітно-резонансної томографії, для отримання феромагнітних рідин, а також як активний компонент каталізаторів [1, 2]. Споживчі властивості таких оксидів, як правило, покращуються з підвищенням ступеня дисперсності. Зокрема, розмір частинок заліза впливає на температуру плавлення, електропровідність, енергію активації електронних переходів, каталітичну активність [2].

Серед методів одержання дрібнодисперсних оксидів заліза розрізняють диспергаційні, засновані на диспергуванні вихідних матеріалів (механічне подрібнення, диспергування в розчинах, метод розкладання і т.д.), та конденсаційні, засновані на отриманні наночастинок із систем, в яких речовини дисперговані на молекулярному (атомному) рівні (розчинні методи, конденсація з газової фази тощо) [3]. Найбільш розповсюдженими є методи хімічного осадження [4], які полягають у синтезі дрібнодисперсних осадів із розчинів солей заліза з використанням різноманітних осаджувачів із подальшою термічною обробкою (сушінням та/або прожарюванням).

Найбільш простий і широко застосовний метод одержання оксидів заліза, який полягає у додаванні лужного гідролітичного агента (осаджувача) до розчину заліза, має ряд недоліків, пов'язаних зі зміною умов осадження під час

додавання розчину та з виникненням локальних неконтрольованих пересичень у місцях введення реагенту. Внаслідок чого одержуваний осад здатен доволі міцно утримувати іони осаджувача (важко від них відмивається), що негативно позначається на його фізичних і хімічних властивостях [5]. Важливим для реалізації процесу є вибір осаджувача з необхідними (оптимальними) хімічними властивостями. Для запобігання забрудненню осаду катіонами лужних металів як осаджувач використовують аміак або карбонат амонію. Відомо, що слабкі основи, такі як карбамід, дають можливість одержувати компактні й водночас високодисперсні осад, які легко фільтруються [5, 6].

**Постановка задачі**

Враховуючи сьогоденні тенденції розвитку хімічної промисловості, важливим є питання організації керованого синтезу оксидів заліза з раціональною матеріалоемністю та бажаними фізико-хімічними характеристиками продукту. Метою роботи є дослідження динаміки процесу осадження оксидів заліза карбамідом і аміаком та аналіз фізико-хімічних властивостей отриманих осадів.

**Експериментальна частина**

**Потенціометричне титрування.** На першому етапі роботи для визначення оптимального співвідношення осаджувач–сіль використовувався метод потенціометричного осаджувального титрування.

Потенціометричне титрування проводилося для розчинів нітрату та сульфату заліза розчином 0,1N NH<sub>4</sub>OH і розчином, що містить продукти гідролізу карбаміду. Для приготування розчинів солей використовували кристалогідрати Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O і Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O реактивної кваліфікації. Після приготування розчинів концентрація солей уточнювалася комплексонометричним методом, заснованим на утворенні забарвленого комплексу заліза з сульфосаліциловою кислотою [7]. Розчин із продуктами гідролізу карбаміду готувався кип'ятінням розчиненого у воді карбаміду протягом години. Після гідролізу розчин містив 0,66 г/дм<sup>3</sup> вільного аміаку, який є осаджувачем гідрооксиду заліза.

Потенціометричне титрування проводили за стандартною методикою [8]; для вимірювання рН використовували рН-метр рН-150МА з вимірювальним електродом ЕВЛ – 1МЗ і Ezodo – рН-метр, оснащений комбінованим скляним електродом і термокомпенсатором. Точність вимірювання рН – ± 0,01, допустимий діапазон вимірювань рН – 0–14.

Результати потенціометричного титрування наведено в табл. 1.

За кривими потенціометричного титрування, побудованими в координатах рН – співвідношення еквівалентів осаджувач/катион металу ( $N_{\text{ос.}}/N_{\text{кат.}}$ ), знайдено точки еквівалентності диференційним методом. Отримані дані дають змогу визначити необхідну кількість осаджувача для процесів осадження.

При титруванні різних солей заліза карбамідом помітна істотна різниця в кількості осаджувача в точці еквівалентності: при титруванні сульфату вона є більшою і становить 2,15, при титруванні нітрату – 0,95 (еквівалентів осаджувача на 1 еквівалент Fe<sup>3+</sup>). При титруванні аміаком з точки зору необхідної кількості осаджувача також менш матеріалоемним є процес осадження з розчину нітрату заліза. Така закономірність проявляється через здатність сульфатів утворювати протягом процесу основні солі.

**Осадження.** Процес одержання оксидів заліза при осадженні аміаком і властивості таких осадів вивчені доволі добре (процес реалізовано у промисловості в Чехії, Італії та Росії). Та для забезпечення м'якого режиму нейтралізації газоподібний аміак доводиться розріджувати великою кількістю повітря [9]. Щоб цього уникнути, можна використовувати карбамід, який розчиняється у середовищі повільно і дає можливість запобігти локальним перевищенням рН, що забезпечує необхідний м'який режим процесу. За літературними даними [6] відомо, що осадження карбамідом веде до утворення гідроксиду заліза. Тому ці дослідження були спрямовані на вивчення процесу одержання оксидів заліза карбамідом.

Установка осадження являє собою тригорлу колбу з прилаштованим прямим холодильником, що оздоблена термометром й пробовідбірним пристроєм. Прямий холодильник закінчується алонжем, з якого конденсат стікає в мірний циліндр. Тригорла колба встановлюється у піщану баню. В експериментах у тригорлу колбу завантажували необхідний об'єм розчину солі металу заданої концентрації та розраховану кількість карбаміду. Суміш нагрівали до заданої температури. З моменту появи у збірнику перших крапель конденсату починали відлік рівних проміжків часу для відбору проб і відбирали нульову пробу. Проби досліджували на вміст іонів Fe(III) комплексонометричним методом. Початкові концентрації (в перерахунку на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) розчинів нітрату та сульфату заліза, відповідно, становили 83,8 та 93,8 г/дм<sup>3</sup>.

Процес осадження проводили за температурою 90–100 °С, оскільки як доволі слабка основа карбамід лише в цих умовах гідролізує з достатньою швидкістю. Час осадження розчинів сульфату заліза (III) – 70 хв, нітрату заліза (III) – 100 хв. Розбіжність у тривалості процесів при використанні різних солей заліза (III) пояснюється різними початковими рН розчинів. Так, для сульфату заліза (III) вона становить 1,21, для нітрату – 1,01. Тому при осадженні з нітра-

Таблиця 1. Результати потенціометричного титрування розчинів солей заліза

Розчин солі заліза	Осадник	Початок осадження		Точка перегину		Закінчення перегину	
		рН	$N_{\text{ос.}}/N_{\text{кат.}}$	рН	$N_{\text{ос.}}/N_{\text{кат.}}$	рН	$N_{\text{ос.}}/N_{\text{кат.}}$
Сульфат	Аміак	2,41	1,200	7,30	1,6	9,38	3,400
	Карбамід	2,83	0,742	6,95	2,15	8,01	3,996
Нітрат	Аміак	2,62	0,560	6,70	1,04	8,76	2,000
	Карбамід	2,77	0,229	5,39	0,95	8,14	2,049

ту для досягнення необхідного рН початку осадження потрібно більше іонів  $\text{OH}^-$  (як продукту гідролізу карбаміду), і, відповідно, більше часу.

На основі результатів проведених експериментів встановлено ступінь перетворення вихідних речовин: при осадженні з розчину нітрату заліза – 53,1 %, з розчину сульфату – 57,9 %.

**Властивості отриманих осадів.** У хімічній промисловості фільтрувальні властивості осадів характеризуються гідравлічним опором. Швидкість фільтрування залежить від ряду факторів, в т.ч. товщини шару осаду на фільтрі та структури осаду, в'язкості фільтрату.

Для оцінки параметрів процесу фільтрування найчастіше використовують рівняння [10]:

$$V_{\text{ф}}^2 + 2 V_{\text{ф}} C = K \tau,$$

де  $C$  – константа фільтрування, що характеризує гідравлічний опір фільтрувальної перегородки,  $\text{м}^3/\text{м}^2$ ;  $K$  – константа фільтрування, яка враховує режим процесу фільтрування й фізико-хімічні властивості осаду й рідини,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $V_{\text{ф}}$  – об'єм фільтрату,  $\text{м}^3$ ;  $\tau$  – час фільтрування, с.

Константа  $K$  пов'язана з питомим об'ємним опором осаду  $r$  (опором одиниці маси твердої фази, що відкладається на одиниці площини фільтрувальної перегородки):

$$K = \frac{2 \Delta P}{\mu c r},$$

де  $\Delta P$  – перепад тиску, Па;  $\mu$  – динамічна в'язкість фільтрату, Па·с;  $r$  – питомий опір осаду (в перерахунку на 1 кг сухої речовини), м/кг;  $c$  – маса сухої твердої речовини, що відкладається на фільтрі при проходженні через фільтруючу поверхню 1  $\text{м}^3$  фільтрату,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Константу фільтрування визначали експериментально по розділенню досліджуваної суспензії на фільтрі при постійному перепаді тиску  $\Delta P = 66,7$  кПа (графічним методом).

Графіки фільтрування осадів, одержаних з нітратного розчину, наведено на рис. 1. Графіки фільтрування осадів, одержаних із сульфатного розчину, є аналогічними.

Експериментально визначені константи фільтрування  $K$  наведено у табл. 2.

Отримані значення констант фільтрування для осадів, одержаних з нітрату заліза осадженням карбамідом, порівняно з такими для осадів, одержаних лужним осадженням [11], у 8–15 разів вищі. Це дає змогу зробити висновок

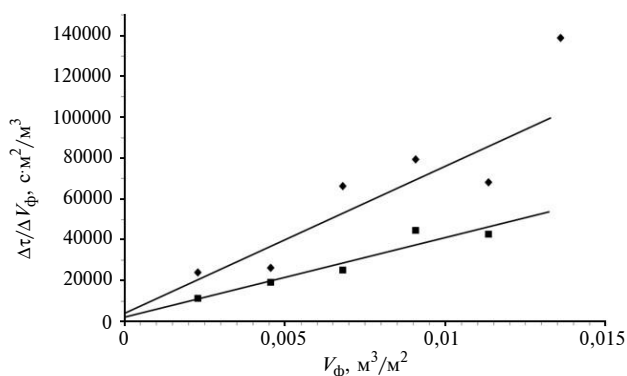


Рис. 1. Залежність величини  $\Delta\tau/\Delta V_{\text{ф}}$  від об'єму фільтрату для осадів, одержаних з розчину нітрату заліза(III), що старіли дві (♦) та сім (■) діб

про доцільність використання як вихідного розчину нітрату заліза як такого, що забезпечить менші витрати на процес фільтрування та промивку осадів.

Таблиця 2. Фільтрувальні властивості осадів

Зразки осаду	Константа фільтрування $K$ , $\text{м}^2/\text{с}$		В'язкість розчину, мПа·с	Концентрація твердої фази, $\text{кг}/\text{м}^3$
	старіння дві доби (карбамід)	старіння сім діб (карбамід)		
із нітратного розчину	$3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	2,33	66,5
із сульфатного розчину	$5 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-6}$	1,34	45,3

Отримані дані також дають можливість дійти висновку, що для осадів, одержаних з нітрату заліза, час старіння незначно впливає на їх опір. Це засвідчує можливість скорочення необхідного часу технологічного одержання готового продукту. Для осадів, які одержані з сульфатних розчинів, опір фільтрування внаслідок старіння зменшується значною мірою.

Фазовий склад одержаних осадів досліджено рентгенографічно та термогравіметрично.

Рентгенографічний аналіз виконано на дифрактометрах ДРОН-3, ДРОН-7 в  $\text{Cu K}\alpha$ -випромінюванні з використанням програмного комплексу PDWin. Термогравіметричні дослідження виконані на дериватографі Q-1500 фірми MOM у повітряному середовищі в області температур 20–950 °С, маса зразка 200 мг, швидкість нагріву 10 град/хв.

Рентгенографічно (рис. 2, криві 1, 2) в осадах, отриманих із нітратних розчинів, спостерігається фаза оксигідроксиду заліза  $\alpha$ -FeO(OH) модифікації гетит (goethite, ICDD 29-713). Основною фазою осадів, одержаних із сульфатних розчинів, за даними рентгенографії (рис. 2, зразок 3) є гідросульфат заліза  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ICDD 21-932, 31-650), у невеликій кількості в них виявляється сульфат амонію  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (ICDD 10-343), що свідчить про здатність осаду утримувати домішки.

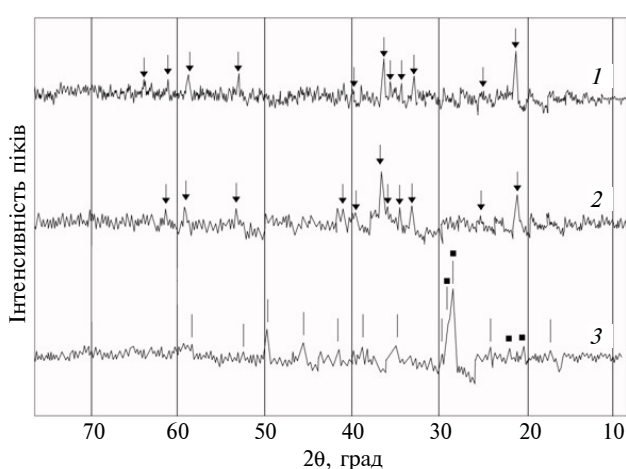


Рис. 2. Рентгенограми одержаних осадів: 1 – з нітратного розчину, дві доби старіння; 2 – з нітратного розчину, сім діб старіння; 3 – з сульфатного розчину, сім діб старіння; ↓ – FeO(OH), | –  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ■ –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Дисперсність (розмір кристалітів) фази  $\alpha$ -FeO(OH) осадів, отриманих із нітратного розчину заліза, що старіли дві та сім діб, є практично однаковою  $\sim 40$  нм.

Результати термогравіметричного аналізу корелюють із даними рентгенографії (рис. 3, табл. 3).

Термограми осадів, отриманих із нітратних розчинів, ідентичні (рис. 3, криві 1, 2). Перший

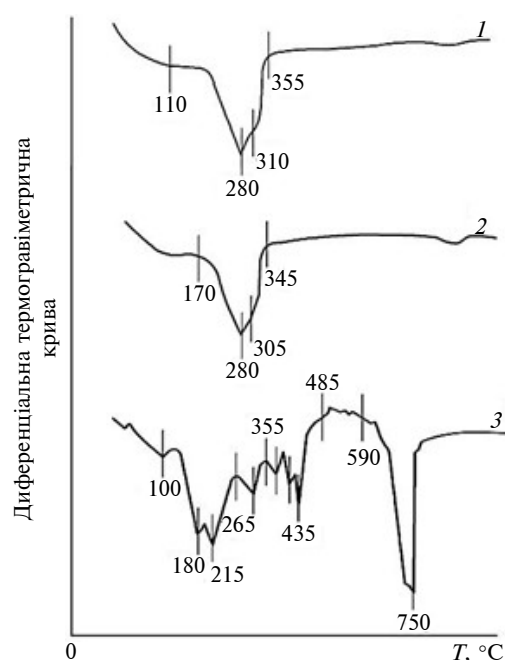


Рис. 3. Диференціальні термогравіметричні криві одержаних осадів: 1 – з нітратного розчину, дві доби старіння; 2 – з нітратного розчину, сім діб старіння; 3 – з сульфатного розчину, сім діб старіння

ендоефект при температурах 110–120 °C пов'язаний з видаленням фізично зв'язаної води. Ендоефект в області температур 280–310 °C відповідає розкладанню оксигідроксиду заліза  $\alpha$ -FeO(OH) до оксиду заліза. Термограма осаду, отриманого із сульфатного розчину, містить велику кількість ендоефектів (рис. 3, крива 3). Ендоефект при 100 °C відповідає видаленню структурно незв'язаної води, ендоефекти за температур 180, 215, 315, 375, 410, 435 °C пов'язані з поетапними фазовими перетвореннями гідроксосульфату заліза. Основний процес розкладання сульфату заліза відбувається за температур  $\sim 700$  °C [12].

Як зазначається в [11], в ході старіння гідроксиду заліза відбувається його рекристалізація.

Таблиця 3. Результати термогравіметричного аналізу осадів

Зразок осаду; вік	Температура термічного ефекту, °C / втрата маси, %								Σ втрат, % мас. 950 °C		
	110	120	180	215	280–310	315	375	410		435	705
із нітратного розчину, дві доби	2,0	–	–	–	280–310 11,0	–	–	–	–	–	14,0
із нітратного розчину, сім діб	2,0	–	–	–	280–305 9,5	–	–	–	–	–	12,0
із сульфатного розчину, сім діб	4,5	7,0	11,0	–	6,5	2,5	2,5	0,2	8,0	705	25,5

## Висновки

Таким чином, встановлено, що осади, отримані при карбамідному осадженні з розчину нітрату заліза, являють собою нанорозмірний  $\alpha$ -FeO(OH) (~40 нм), що підтверджується результатами рентгенографічного аналізу.

Встановлено, що процес осадження гідроксиду заліза з розчину нітрату потребує меншої кількості осаджувача – розчину аміаку або карбаміду.

Під час старіння осаду (до семи діб) помітних змін хімічного складу та дисперсності не відбувається. В осадах, які одержані з сульфату, основною окристалізованою фазою є основний сульфат заліза. За хімічним складом осади, одержані з нітратного розчину, являють собою  $\alpha$ -FeO(OH) та не утримують домішок основних солей, на відміну від осадів, одержаних з сульфату заліза (III). Для останніх присутність сульфат-іонів пояснюється складністю їх видалення, що зумовлено властивостями одержаних осадів.

Фільтрувальні властивості осадів, одержаних з нітратного розчину, є кращими від оса-

дів, отриманих із сульфатного розчину. Питомі опори фільтрування осадів, що старіли дві доби, різняться на порядок.

На практиці одержані дані можуть бути використані так:

- результати досліджень потенціометричного титрування як основа при виборі осаджувача та його кількості у процесі одержання оксигідроксиду заліза як багатофункціонального матеріалу;
- результати досліджень фільтраційних характеристик можна застосувати для проектування промислових фільтрів цього процесу;
- одержані показники якості (дисперсність, хімічний склад) допоможуть при визначенні сфери застосування одержаного матеріалу.

Для одержання нанорозмірного оксигідроксиду заліза (III) пропонується проводити процес осадження карбамідом з розчину нітрату заліза (III). Збільшення ступеня осадження при цьому процесі та його подальша раціоналізація – завдання подальших досліджень.

## Список літератури

1. *Lin Guo et al.*, “Iron nanoparticles: Synthesis and applications in surface enhanced Raman scattering and electrocatalysis”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, is. 9, no. 3, pp. 1661–1665, April 2001.
2. *Бычко И.Б., Калишин Е.Ю., Стрижак П.Е.* Влияние условий синтеза на размер наночастиц железа // *Поверхность*. – 2009. – Вып. 1(16). – С. 200–207.
3. *Гусев А.И.* Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 200 с.
4. *J. Lodhia et al.*, “Development and use of iron oxide nanoparticles (Part 1): Synthesis of iron oxide nanoparticles for MRI”, *Biomed. Imaging and Intervention Journal*, no. 6, 2010 [Online]. Available: <http://www.bij.org/2010/2/e12>
5. *Осаждение гидроксидов металлов с использованием слабых органических оснований* / Ваганова Ю.В., Мирюлюбов В.Р., Катышев С.Ф. и др. // *Вестник ЮУрГУ*. – 2013. – 5, № 4. – С. 16–23.
6. *Манн Е.В.* Получение черного железозоксидного пигмента с использованием карбамида // *Технологія-2012: матер. міжнар. наук.-техн. конф.*, 6–7 квіт. 2012 р., м. Северодонецьк. Ч. I / М-во освіти і науки, молоді та спорту України, Технол. ін-т Східноукр. Нац. ун-ту ім. В. Даля (м. Северодонецьк) [та ін.]; Укл. Тарасов В.Ю. – Северодонецьк: Технол. ін-т Східноукр. Нац. ун-ту ім. В. Даля (м. Северодонецьк), 2012. – С. 98.
7. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия, 1965. – 976 с.
8. *Юсупов Р.А., Нурисламов Э.Р.* Расчет кривых потенциометрического титрования солей металлов в условиях образования осадков // *Хим. и комп. моделир. Бутлеровские сообщения*. – 2002. – № 11. – С. 48–53.
9. *Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д.* Химия и технология нанодисперсных оксидов. – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2006. – 310 с.
10. *Белоглазов И.Н., Голубев В.О.* Основы расчета фильтрационных процессов. – М.: Изд. дом “Руда и металлы”, 2002. – 210 с.
11. *Вассерман И.М.* Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, Ленинград. отдел., 1980. – 280 с.
12. *О механизме фазовых превращений  $\gamma$ - и  $\delta$ -FeOОН при термообработке в растворах MeOH (Me–Na, K): модель кристаллообразующих комплексов* / Миросов В.Ш., Клещева Р.Р., Герман В.А. и др. // *Вестник ЮУрГУ*. – 2012. – № 34. – С. 98–106.