



*The influence of colloid-chemical state of ions of heavy metals on morphology and phase composition of their oxide forms (compounds Fe) is considered.*

А. С. ПАНАСЮГИН, Д. П. МИХАЛАП, В. Л. ТРИБУШЕВСКИЙ,  
С. Л. РИМОШЕВСКИЙ, В. С. ЗИНЧЕНКО, БНТУ

УДК 541.183

## ВЛИЯНИЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА МОРФОЛОГИЮ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ИХ ОКСИДНЫХ ФОРМ (Fe)

Несомненный интерес представляет изучение соединений железа, так как при проведении гальванических процессов примерно в 95 случаях из 100 они присутствуют в составе гальванических шламов [1].

В работе [2] изучен процесс щелочного гидролиза железа III в нитратных растворах. В зависимости от  $n$  (количество  $\text{OH}^-$ -групп на один ион  $\text{Fe}^{3+}$ ) определен ряд стадий при его гидролитическом осаждении из растворов. На первой стадии ( $0 < n < 0,65$ ) по мере увеличения  $n$  наблюдается рост свободных ионов  $\text{NO}_3^-$  в растворе, что свидетельствует о формировании биядерных гидроксоаквакомплексов  $\text{Fe}^{3+}$ . В интервале  $0,65 < n < 1,3$  происходит поликонденсация биядерных комплексов с образованием полигидроксокомплексов (ПГК), имеющих цепочечную структуру. Этот процесс сопровождается связыванием анионов  $\text{NO}_3^-$ .

По данным [3, 4], при гидролизе разбавленных растворов солей железа III образуется биядерный комплекс состава  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ . В [5] указывается на возможность формирования наряду с би- и трехъядерного гидроксоаквакомплекса состава  $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ . Исследования показали, что в концентрированных растворах присутствует непрерывный ряд ПГК железа III, содержащих от 1 до 50 атомов железа. Растворы солей железа III при добавлении щелочного агента становятся нестабильными. В них наблюдается с течением времени образование осадка из различных оксигидроксидов железа III. В частично нейтрализованных растворах нитрата железа III авторами [6] обнаружен ПГК состава  $[\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{OH})_5]\text{NO}_3$ . В [7] указывается на формирование в близких условиях стабильного по химическому составу полимерного соединения, имеющего сферическую форму частиц размером  $\sim 7$  нм, следующего состава:  $[\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_{3-x}]_n$ , где  $x=2,3-2,5$ ;  $n=900$ . При

этом предполагается, что рост полимерных частиц осуществляется путем присоединения биядерных гидроксоаквакомплексов.

В рамках существующих представлений о кристаллообразовании полимерные молекулы (строительный материал для растущих кристаллов) следует рассматривать как кристаллообразующие комплексы (КОК), а процессы их взаимодействия и полимеризации представляют не что иное, как рост кристаллов. При встраивании КОК в поверхностный слой кристаллов протекают химические реакции (в данном случае оляции и дегидратации), в результате которых формируются координационные связи ионов металла КОК с матрицей. Для их активации необходимо затратить энергию  $E$ , величина которой в первом приближении пропорциональна числу связей, образуемых комплексом с кристаллом. Вследствие этого вероятность встраивания КОК уменьшается с увеличением их размера. На рис. 1 в полиэдрической интерпретации показана пространственная конфигурация полиядерных молекул с числом ионов железа 2–5. Комплексы с числом ионов комплексообразователей более 3 характеризуются несимметричным распределением лигандов (гидроксильных групп и молекул воды) относительно плоскости, проходящей через основание бипирамиды, а биядерный гидроксокомплекс симметричен и имеет две плоскости зеркального отражения и центр инверсии. Поскольку при встраивании КОК в поверхностные слои кристалла должны выполняться определенные ориентационные соотношения между КОК и кристаллом, а также учитывая поступательную и вращательную активность КОК в растворе под действием теплового движения, можно сделать вывод о том, что вероятность встраивания КОК тем больше, чем выше его симметрия. Следовательно, наиболее вероятным КОК, образующимся при гидро-

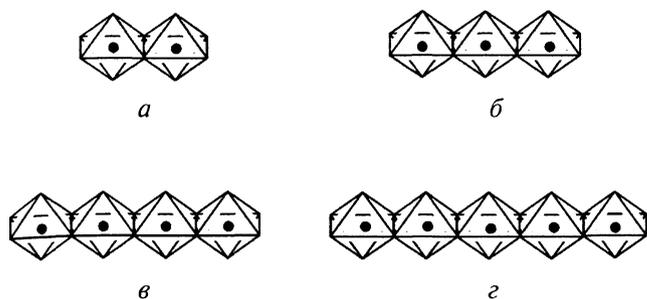
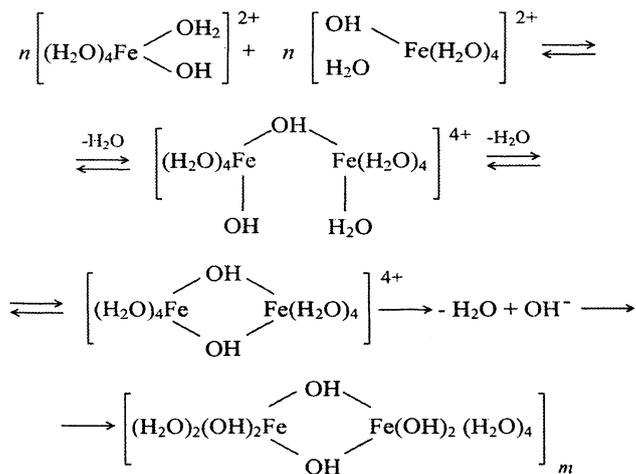


Рис. 1. Структура полиядерных гидроксокомплексов железа III: а - 2; б - 3; в - 4; г - 5

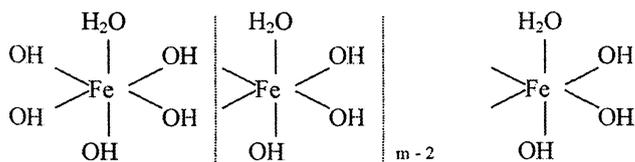
литическом осаждении гидроксида железа III, является биядерный гидроксокомплекс состава  $Fe_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$ , что согласуется с экспериментальными данными [7].

При дальнейшем увеличении  $n$  наблюдается замедление обмена между молекулами растворителя и координационной сферой ионов металла, вызванное образованием объемных частиц золя и образованием вокруг частиц золя заряженного слоя из анионов  $NO_3^-$ . При  $n > 2,7$  система переходит в гетерогенное состояние и начинается процесс выпадения осадка  $Fe(OH)_3$ .

В [8] рассмотрен возможный механизм образования полимерных частиц гидроксида железа III при гидролитическом осаждении из солевых растворов для различных значений pH раствора. В щелочной области ( $pH > 7$ ) на первом этапе в результате протекания реакций дегидратации и оляции формируются полимерные молекулы с двухмостиковой гидроксосвязью:



Полимерные молекулы содержат как мостиковые, так и концевые гидроксильные группы, соотношение которых при  $m \rightarrow \infty$  2:1; в двумерной проекции их структуру можно представить так:



На втором этапе протекает реакция взаимодействия между полимерными молекулами, в которых участвуют концевые OH-группы одной из молекул и мостиковые с другой.

При гидролитическом осаждении  $Fe^{3+}$  из хлоридных растворов в кислой области  $3 < pH < 7$  основные закономерности полимерных частиц гидроксида  $Fe^{3+}$  сохраняются [8], однако в полимерных молекулах часть концевых гидроксильных групп замещается на анионы  $Cl^-$ .

Из литературных данных следует, что фаза  $Fe_3O_4$  образуется при  $pH > 4,5$ ; при более низких значениях pH образуются фазы  $\alpha-FeOOH$  и  $\alpha-Fe_2O_3$ . Согласно данным [9], ионы  $Fe(II)$  в растворе существуют при  $pH < 4,5$  в виде  $Fe^{2+}_{aq}$ , а при более высоких значениях pH в растворе наряду с  $Fe^{2+}_{aq}$  присутствуют и частично гидролизованые ионы  $Fe(II)-FeOH^+_{aq}$ , причем с ростом величины pH их концентрация монотонно возрастает.

Учитывая, что реакционная способность частично гидролизованых ионов металлов намного выше, чем акваионов, а также известный ионно-радикальный механизм окисления ионов  $Fe(II)$  в указанных выше областях, pH можно описать суммарными реакциями (1) (табл. 1). Как следует из таблицы, окисление ионов  $Fe(II)$  в растворе при  $pH < 4,5$  сопровождается образованием только ионов  $Fe(III)$ , а при  $pH > 4,5$  наряду с  $Fe(III)$  образуются и полностью гидролизованые ионы  $Fe(II)$  в соотношении  $Fe(II): Fe(III)=1:2$ , отвечающем стехиометрическому для фазы  $Fe_3O_4$ . Различный состав продуктов реакции (1), по-видимому, и предопределяет образование в указанных выше интервалах pH фаз, отличающихся  $Fe(II)/Fe(III)$  в структуре. Наряду с реакцией окисления ионов  $Fe(II)$  в системе протекают реакции гидролиза ионов  $Fe(III)$  и (или)  $Fe(II)$  с образованием электронейтральных КОК, взаимодействие КОК между собой или встраивание КОК в растущий кристалл, а также окисление металлического железа, которые описываются уравнениями (2)–(5) (табл. 1).

Однако в большинстве случаев данные процессы протекают не столь однозначно, так как этапу образования в водных растворах  $Fe^{3+}$  предшествует стадия образования  $Fe^{2+}$  с последующим его окислением до  $Fe^{3+}$ . Как отмечается, влияние pH раствора соли  $Fe^{2+}$  или суспензии  $Fe(OH)_2$  проявляется в зависимости от химического состава соединений железа и условий их образования (табл. 2). В частности, для водных растворов солей железа II в интервале pH, ограниченном значениями 1,0–1,5 (нижний предел pH раствора, при котором удается при нормальных условиях получить методом окисления соединения железа III) и 6,0–6,5 (начало гидролитического осаждения  $Fe(OH)_2$  из раствора), выделяются три участка (в дальнейшем первый–третий участки), отличаю-

Таблица 1. Физико-химические процессы в системе  $Fe_2SO_4-H_2O-O_2-Fe$

Номер уравнения	Реакции	3,0 < pH < 4,5		4,5 < pH < 6,0	
1	Окисление Fe(II)	$4Fe^{2+}_{aq} + 4H^+ + O_2$ $4Fe^{3+}_{aq} + 2H_2O$		$6FeOH^+ + 6H^+ + O_2$ $4Fe^{3+}_{aq} + 2Fe(OH)_{2aq} + 4H_2O$	
2	Гидролиз Fe(III)	$4Fe^{3+}_{aq} + 12H_2O$ $4Fe(OH)_{3aq} + 12H^+$		$4Fe^{3+}_{aq} + 12H_2O$ $4Fe(OH)_{3aq} + 12H^+$	
3	Образование КОК	КОК-1: $2Fe(OH)_{3aq}$ $Fe_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$		КОК-1: $2Fe(OH)_{3aq}$ $Fe_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$ КОК-2: $Fe(OH)_{2aq} + Fe(OH)_{3aq}$ $Fe_2(OH)_5 \cdot 4H_2O$	
4	Взаимодействие КОК	$n$ КОК-1 $\begin{cases} \swarrow (FeOOH)_n \\ \searrow (Fe_2O_3)_n \end{cases}$		$n$ КОК-1 + $2n$ КОК-2 $(Fe_3O_4)_n$	
5	Окисление металлического железа	$4Fe + 4H_2O + 2O_2$ $4Fe(OH)_2$ $4Fe(OH)_2 + 8H^+$ $4Fe^{2+}_{aq} + 8H_2O$		$6Fe + 6H_2O + 3O_2$ $6Fe(OH)_2$ $6Fe(OH)_2 + 6H^+$ $6Fe(OH)^+ + 6H_2O$	

Таблица 2. Состояние ионов железа в растворе, возможный состав КОК и фазовый состав осадка

pH	Состояние ионов железа в растворе		Возможный состав КОК	Фазовый состав осадка
	II	III		
pH < 2	$Fe^{2+}_{aq}$	$FeOH^+_{2aq}$	$[Fe_2(OH)_4 \cdot 6H_2O]^{2+}$ (КОК-3)	$(H_2O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$
2 < pH < 4,5	$Fe^{2+}_{aq}$	$FeOH_{3aq}$	$Fe_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$ (КОК-1)	$\alpha$ -FeOOH, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O
4,4 < pH < 6	$Fe^{2+}_{aq} \cdot FeOH^+_{aq}$	$FeOH_{3aq}$	$Fe_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$ (КОК-1)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; $\alpha$ -FeOOH
			$Fe_2(OH)_5 \cdot 6H_2O$ (КОК-2)	
6 < pH < 9	$Fe^{2+}_{aq}$			
	$FeOH^+_{aq}$	$Fe(OH)_{3aq}$	$[kFe(OH)_3 \cdot lFe(OH)_2 \cdot mFeOH^+]^{m+}$	$Fe(OH)_3$ , $Fe(OH)_2$ , FeSO <sub>4</sub>
	$Fe(OH)_{2aq}$		$[Fe_4(OH)_7 \cdot 10H_2O]^{2+}$	$\alpha$ -, $\gamma$ -, $\delta$ -FeOOH
9 < pH < 12	$Fe(OH)_{2aq}$	$Fe(OH)_{3aq}$	$Fe_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$ (КОК-1)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; $\alpha$ -, $\delta$ -FeOOH
			$Fe_2(OH)_5 \cdot 6H_2O$ (КОК-2)	
pH > 12	$FeOH_{2aq}$	$Fe(OH)_{3aq}$		
	$FeOH_{3aq}$	$Fe(OH)_{4aq}$	$[kFe(OH)_3 \cdot lFe(OH)_4 \cdot mFe(OH)_2 \cdot nFe(OH)]_n^{(l+n)-}$	NaFeO <sub>2</sub> , Na <sub>5</sub> [Fe(OH) <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O]

щихся друг от друга составом образующихся твердых продуктов. Первый участок (1,0–1,5 < pH < 2,0) характеризуется образованием в процессе окисления смешанных по анионному составу соединений Fe<sup>3+</sup>. При окислении раствора сульфата железа II в указанном интервале pH образуется H<sup>+</sup>-форма ярозита, а при добавлении в указанный раствор сульфата аммония – NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-форма ярозита. Наряду с H<sup>+</sup> возможно образование основного сульфата железа III состава Fe<sub>4</sub>(OH)<sub>10</sub>SO<sub>4</sub>, массовая доля которого возрастает с увеличением кислотности раствора.

При окислении раствора хлорида Fe<sup>2+</sup> на первом участке pH наряду с оксигидроксидом Fe<sup>3+</sup> α-модификации образуется фаза β-FeOOH, содержащая наравне с кислородом ионы хлора [10–12]. При добавлении в этот раствор хлорида аммония массовая доля β-FeOOH в осадке возрастает. Аналогичный эффект обнаружен и при уменьшении pH исходного раствора при фракци-

онном окислении раствора FeCl<sub>2</sub>. На втором участке (2,0 < pH < 4,5) образуются оксидные, в том числе гидратированные соединения Fe<sup>3+</sup>: гидроксид, оксигидроксиды α- и γ-модификаций, а также оксид α-модификации [9,11,13]. Отличительная особенность третьего участка pH раствора (4,5 < pH < 6,0–6,5) – возможность получения при определенных условиях наряду с оксидными соединениями Fe<sup>3+</sup> также и смешанного оксида Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> состава Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [14].

В интервале pH частичного или полного осаждения железа II также выделяются три участка (в дальнейшем – четвертый–шестой участки), различающихся как по химическому составу продуктов, так и по механизму их формирования. Четвертый участок (6,0–6,5 < pH < 9) характеризуется неполным осаждением ионов Fe<sup>2+</sup> из раствора, причем с увеличением pH концентрация Fe<sup>2+</sup> в растворе монотонно уменьшается. Образование оксидных соединений Fe<sup>3+</sup> при окислении гидро-

оксида  $Fe^{2+}$  и не полном осаждении ионов  $Fe^{2+}$  из раствора ( $6,0-6,5 < pH < 9$ ) протекает в две стадии. Первая стадия характеризуется образованием смешанных по анионному составу фаз, известных в литературе под названием «зеленые ржавчины I и II». По окончании первой стадии зеленая ржавчина теряет устойчивость и начинает растворяться. На второй стадии окисления зеленая ржавчина испытывает химическое превращение в оксидные соединения  $Fe^{3+}$ , фазовый и дисперсионный состав которых зависит от параметров процесса окисления, температуры и значения  $n$  для соли  $Fe^{2+}$  и щелочного агента. В частности, установлено, что при фиксированных температуре и скорости подачи окислителя по мере увеличения  $n$  от 0,2 до 2,0 фазовый состав осадка изменяется в последовательности  $\gamma-FeOON$   $\alpha-FeOON$   $Fe_3O_4$ . При дальнейшем возрастании  $n$  последовательность фазообразования противоположна предыдущей:  $Fe_3O_4$   $\alpha-FeOON$ .

При постоянной концентрации гидроксида  $Fe^{2+}$  в суспензии ( $\sim 0,5$  моль/л), температуре и контакте с воздухом длительность первой стадии практически не зависит от концентрации ионов  $Fe^{2+}$  в растворе, в то время как для второй стадии она монотонно уменьшается с увеличением их концентрации. При этом средняя скорость окисления ионов  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  на второй стадии меньше, чем на первой. При окислении на пятом участке ( $9 < pH < 12$  — полное осаждение  $Fe^{2+}$  из раствора) гидроксид  $Fe^{2+}$  в течение всего процесса не претерпевает существенных изменений. Из данных химического анализа следует, что по завершению пятого участка около 80–90% гидроксида  $Fe^{2+}$  превращается в оксидные соединения  $Fe^{3+}$ . Отсутствие каких-либо заметных изменений pH и окислительно-восстановительного потенциала при окислении  $Fe(OH)_2$  позволило высказать предположение о том, что в этом случае образование оксидных соединений  $Fe^{3+}$  протекает в одну стадию, минуя формирование промежуточных метастабильных продуктов окисления. В сильнощелочной среде (шестой участок,  $pH > 12$ ) наряду с оксидами железа III [10,14] могут образовываться гидроксоферраты и ферраты  $Fe^{3+}$ , а также гидроксоферраты железа II.

Поскольку на многих предприятиях процесс осаждения ионов железа ведется не только методами реагентного осаждения, но и электрокоагуляцией, мы решили несколько более детально рассмотреть данный аспект.

Как показано в работе [15], в электрохимическом способе осаждения процесс образования гидроксидов железа проводится, как правило, при установленных экспериментально оптимальных и выдерживаемых в ходе процесса параметрах (напряжение, плотность тока, время процесса). Кроме того, осаждение гидроксидов происходит при меньших значениях pH, чем при химическом

осаждении в узкой реакционной зоне межэлектродного пространства (шириной не более 8–10 мм). Вместе с тем процесс анодного растворения железа осуществляется в потоке, т. е. при постоянном движении электролита под напором со скоростью 1–2 м/мин, что обеспечивает перемешивание и усреднение величины pH в межэлектродном объеме. Известно, что свежесоздаваемые гидроксиды железа сразу после осаждения и через 10 мин старения представляют собой коллоидную систему, состоящую из крупных (до нескольких тысяч ангстрем) агрегатов, находящихся в слабокристаллизованном состоянии, и лишь по мере старения они постепенно переходят в кристаллическое состояние.

Таким образом, в установившемся процессе градиент pH на выходе из реактора значительно меньше, чем это имеет место при перемешивании реагентов, обеспечивающих химическое осаждение и формирование кристаллической структуры гидроксидов железа осуществляется практически при неизменяющемся значении pH. Это создает благоприятные условия для получения более стабильных, однородных по структуре и монодисперсных по размерам кристаллитов осадков.

В работе [16] показано положительное влияние затравочных кристаллов  $\alpha-FeOON$ , переходящих при прокаливании в  $\alpha-Fe_2O_3$ , как инициатора процесса кристаллизации на формирование кристаллической структуры гетита. Однако модифицирование проходит лишь на 40%.

Ниже приведены условия получения образцов для исследований. Образцы № 1 и 2 были получены при значении pH осаждения 8 без использования затравочных кристаллов гетита, образцы № 3, 4, 5, 6, 7, 8 — при pH осаждения соответственно 6, 7, 8, 8, 9, 10. В свежеполученную суспензию этих образцов вводили суспензию зародышей  $\alpha-FeOON$  и продукт окислялся посредством барботажа воздуха в течение 2 ч.

Образцы № 2–4, 6–8 были высушены на воздухе при 105 °С, образцы № 1 и 5 высушены и прокалены в течение 1,5 ч при температуре 700 °С. Результаты качественного анализа приведены в табл. 3.

Из таблицы видно, что в образце № 2, полученном без использования затравочных кристаллов, была идентифицирована в качестве основной кристаллическая структура  $\gamma-Fe_2O_3$  со средним размером микрокристаллитов 180 Å и следы  $\alpha-FeOON$  с размером кристаллитов 50 Å. При прокаливании этого образца при температуре 700 °С (образец № 1) сохраняется в основной массе кристаллическая структура  $\gamma-Fe_2O_3$ , однако микрокристаллиты под влиянием температуры увеличиваются до 220 Å.

В образце № 3, полученном при величине pH осаждения 6, основной рентгенофазовой структурой является  $\gamma-FeOON$  с размером кристаллита

Таблица 3. Данные рентгенофазового анализа образцов

Номер образца	Значение pH электрокоагуляции	Фазовый состав
1	8	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , основная $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , побочная
2	8	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , основная $\alpha$ -FeOOH, следы
3	6	$\gamma$ -FeOOH, основная $\alpha$ -FeOOH, следы
4	7	$\alpha$ -FeOOH, основная $\gamma$ -FeOOH, побочная
5	8	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , основная
6	8	$\alpha$ -FeOOH, основная + не идентифицированная фаза
7	9	$\gamma$ -FeOOH и $\alpha$ -FeOOH в соизмеримых количествах
8	10	$\gamma$ -FeOOH, основная $\alpha$ -FeOOH, побочная

около 50 Å и небольшое количество  $\alpha$ -FeOOH. Поскольку величина pH гидратообразования ионов Fe<sup>3+</sup> лежит в интервале 1,5–4,1, а Fe<sup>2+</sup> — в интервале 7,5–9,7, по-видимому, при pH 6 основную массу ионов железа в электролите составляют Fe<sup>3+</sup>, формирующиеся в кристаллическую структуру лепидокрокита.

В образцах № 4 и 6, полученных при pH 7 и 8 соответственно, идентифицирована в качестве основной фазы  $\alpha$ -FeOOH с размером кристаллитов 130 и 170 Å. Ионы Fe<sup>2+</sup>, содержание которых преобладает в этом интервале значений pH, под влиянием зародышей  $\alpha$ -FeOOH и кислорода воздуха формируются в ту же модификацию. При прокаливании (образец № 5) происходит дегидратация и переход в кристаллическую структуру  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Размеры кристаллитов увеличиваются до 230 Å. В образцах № 7 и 8, полученных при величине pH осаждения 9 и 10, т. е. в образце № 7 идентифицированы в соизмеримых количествах фазы  $\alpha$ -FeOOH и  $\gamma$ -FeOOH, а в образце № 8 основной фазой является  $\alpha$ -FeOOH, побочной —  $\alpha$ -FeOOH. Размеры кристаллитов с увеличением pH уменьшаются до 100–70 Å. На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что величина pH процесса электроосаждения оказывает существенное влияние на формирование кристаллической структуры гидроксидов железа. Только в интервале pH 7–8 происходит интенсивное образование  $\alpha$ -модификации оксигидроксидов с величиной микрокристаллитов 130–170 Å.

Вместе с тем несомненный интерес, помимо изучения влияния pH на морфологию и структуру конечных продуктов гидролиза ионов железа, представляет изучение влияния температуры, при которой велся процесс осаждения гидроксида железа, а также температуры прокаливания образцов. Данные вопросы детально рассмотрены в работе [17].

Результаты исследования изменений морфологической и кристаллической структур образцов, происходящих при термическом обезвоживании, приведены на рис. 2.

При дегидратации игольчатой структуры гидроксида железа до оксида образуется псевдоморфоза по исходной структуре гидроксида. Наиболее интересные изменения в морфологической структуре происходили при прокаливании на воздухе образца, полученного при pH 12 и температуре раствора 80 °С (ГЖ-12-80). Прогрев при 350 °С приводил к появлению хорошо разрешаемой на электронном микроскопе зернистости игольчатых частиц, которые, сохраняя исходные внешние формы и размеры, состояли из мелких (60 Å) частиц. По микрофракционным и рентгеновским данным при этой температуре уже образуется оксид  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В этом случае рентгеновские дифракционные линии достаточно узкие и соответствуют размерам частиц в несколько сот ангстрем, т. е. размерам игольчатых частиц. При температуре 450 °С наблюдалось укрупнение первичных частиц, из которых состоят иголки, а при температуре выше 600 °С начался распад иголок на отдельные частицы с последующим их спеканием.

Образец, полученный при pH 12 и температуре раствора 20 °С (ГЖ-12-20), при нагревании до 180 °С терял 6,1% физически связанной воды с минимумом эндотермического эффекта при 115 °С. Далее следуют два перекрывающихся эндотермических эффекта с минимумами при 265 и 295 °С. Суммарная потеря массы, отвечающая этим двум эффектам, составляла 10,3% от навески после удаления физически связанной воды, что соответствует содержанию воды в FeOOH. Эти данные коррелируют с наличием двух форм моногидрата, о чем говорилось выше. Подтверждением этого вывода являются результаты дериватографического анализа, полученного при pH 12 и температуре раствора 80 °С. Для этого образца, как указывалось выше, обнаружена лишь форма  $\alpha$ -FeOOH. Соответственно и дериватограмма такого образца имеет только два эндотермических эффекта с минимумами 90 °С (удаление физически связанной воды) и при 300 °С. Последний эффект характеризуется уменьшением массы на

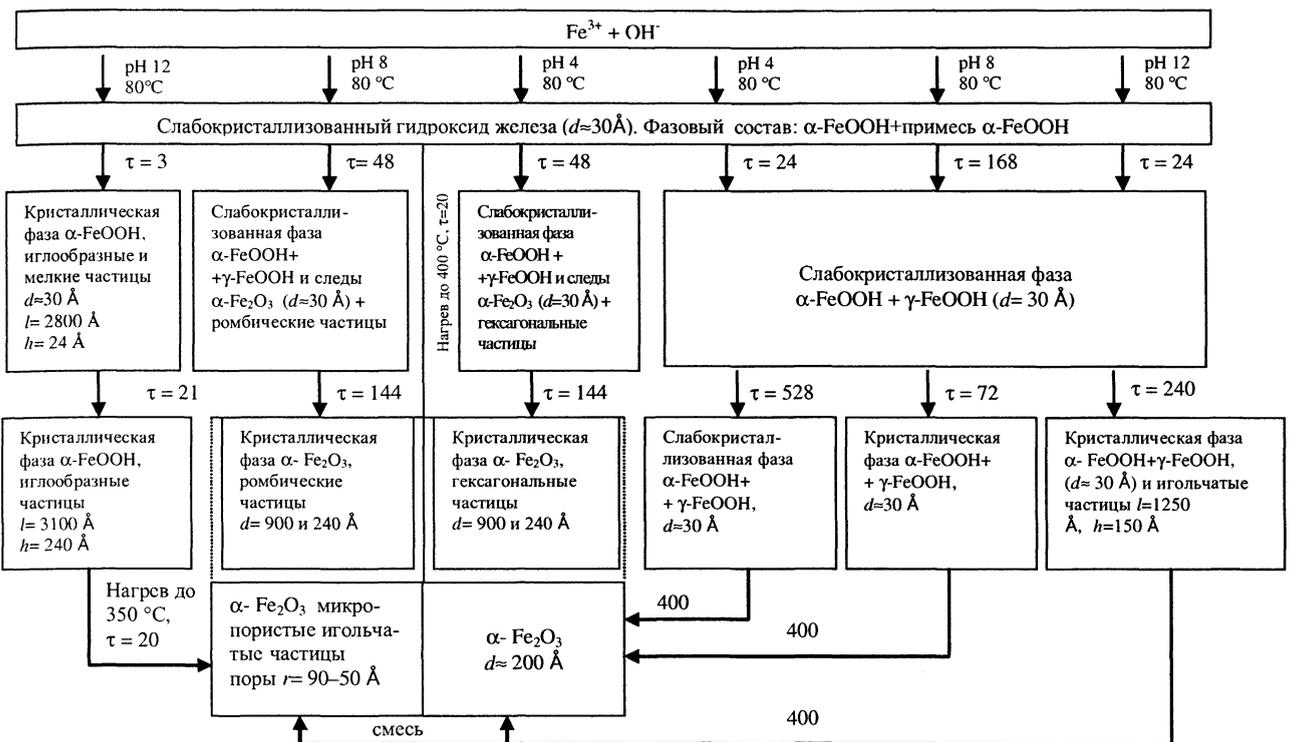


Рис. 2. Схема изменения морфологической и кристаллографической структур гидроксида и оксида железа в процессе образования при различных условиях приготовления ( $\tau$  – время старения в маточном растворе начиная от предыдущей стадии, ч; тонкие стрелки – процесс в маточном растворе; толстые стрелки – процессы в твердой высушенной фазе)

10,7%, что близко к содержанию воды в  $FeOOH$ . Таким образом, эндотермический эффект с минимумом при 300 °C можно отнести к разложению  $\alpha\text{-FeOOH}$ . По-видимому, и у образца, полученного при pH 12 и температуре раствора 20 °C, эндотермический эффект с минимумом 295 °C вызван разложением  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Тогда эффект с минимумом 265 °C соответствует разложению  $\gamma\text{-FeOOH}$ .

Обращает на себя внимание тот факт, что на кривых ДТА образцов, полученных при pH 12 и температуре раствора 20 °C и при pH 12 и температуре раствора 80 °C, отсутствуют экзотермические эффекты кристаллизации оксидов. Термограмма гетита (образец ГЖ-12-80) при давлении  $10^{-1}$  мм рт. ст. также не выявила экзотермического эффекта, несмотря на то что эндотермический эффект разложения был значительно сдвинут в сторону низких температур. Это позволяет сделать предположение, что разложение кристаллических форм моногидрата и образование кристаллического оксида взаимосвязаны и идут параллельно.

У образца ГЖ-8-20, полученного при pH 8 и температуре раствора 20 °C, уменьшение массы наблюдается в широком температурном интервале от 60 до 300 °C. Здесь по кривой ДТГ можно выделить три эффекта с минимумами при 140, 260 и 290 °C. На фоне широкого эндотермического эффекта с минимумом 140 °C различить

эффекты при 260 и 290 °C на кривой ДТА очень трудно. Эффект с минимумом при 140 °C, по-видимому, связан с удалением физически связанной воды и разложением слабокристаллизованного гидроксида железа до оксида  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , который кристаллизуется с экзотермическим эффектом с максимумом при 375 °C. Природа эффектов с минимумом при 260 и 290 °C, вероятно, связана с разложением  $\gamma$ - и  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Эти формы могли сформироваться как в процессе старения образца в маточном растворе, так и параллельно с обезвоживанием слабокристаллизованного гидроксида во время нагревания. Эффекты на кривых ДТГ и ДТА для образца, полученного при pH 4 и температуре раствора 20 °C, расшифровываются аналогично.

Отметим, что последовательность превращений при нагревании слабокристаллизованного гидроксида железа, подвергавшегося старению при пониженных pH и температурах, отличается от таковой для образцов ГЖ-12-20 и ГЖ-12-80. Сначала при низких температурах (60–200 °C) происходит разложение слабокристаллизованной части гидроксида, затем кристаллизуется аморфный оксид. Сразу же после кристаллизации оксида может происходить процесс укрупнения кристаллов.

Дериватограммы образцов, полученных при pH 8 и температуре раствора 80 °C (ГЖ-8-80) и при pH 4 и температуре раствора 80 °C (ГЖ-4-80),

показывают, что в данном случае разлагаются только примеси  $\gamma$ - и  $\alpha$ -FeOOH и слабокристаллизованного гидроксида, которые не успели за период старения в маточном растворе дегидратироваться до  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Действительно, кривая ДТА для образца ГЖ-8-80 имеет три слабых эндотермических эффекта с минимумами 100, 230 и 280 °С, связанных соответственно с удалением физически удерживаемой воды и разложением  $\gamma$ - и  $\alpha$ -FeOOH. Суммарная потеря массы при этом составляет лишь 6,1%. Очевидно, что основная масса образца состоит из  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Причем этот оксид окристаллизован, так как на кривой ДТА нет экзотермического эффекта кристаллизации. Образец ГЖ-4-80 в интервале температур 60–200 °С теряет воду, физически удерживаемую и частично связанную в слабокристаллизованном гидроксида. Последнее подтверждается небольшим экзотермическим эффектом кристаллизации  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 350 °С. Экзотермический эффект с началом при 220 °С растянут до 340 °С (максимум 290 °С) и может быть объяснен рекристаллизацией  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которая присутствует в образце как основная фаза.

Кроме собственно термической обработки, представляет большой интерес изучение вопроса о причинах, приводящих к формированию тех или иных морфологических форм при гидротермальном воздействии на  $\gamma$ -FeOOH.

Из данных [18] следует, что в системе  $\gamma$ -FeOOH-H<sub>2</sub>O - NaOH в зависимости от параметров термообработки образуются фазы  $\alpha$ -FeOOH,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или их смесь. Массовая доля фазы  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в образцах при  $t = \text{const}$  (время обработки) и  $C = \text{const}$  (концентрация NaOH) монотонно возрастает с увеличением концентрации щелочи (температуры) (рис. 3).

Существенные изменения среднего размера и морфологии кристаллов исходной ( $\gamma$ -FeOOH) и формирующихся при термообработке ( $\alpha$ -FeOOH,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) фаз свидетельствуют о том, что фазовые и химические превращения метастабильных модификаций FeOOH в щелочных средах, так же как в нейтральных и слабокислых растворах, происходят по механизму «растворение-осаждение» (РОМ) [19]. РОМ включает в себя стадии растворения кристаллов метастабильной фазы, переноса через раствор КОК к образовавшимся зародышам равновесной для данных термодинамических условий фазы и встраивания КОК в поверхностный слой зародышей. Так как пластинчатые формы  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образуются во всем исследованном интервале температур от 135 до 230 °С, можно заключить, что первый из указанных факторов не оказывает решающего влияния на морфологию кристаллов.

Поскольку для труднорастворимых оксидных соединений, в том числе и для  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, размер двумерного зародыша сопоставим с размером

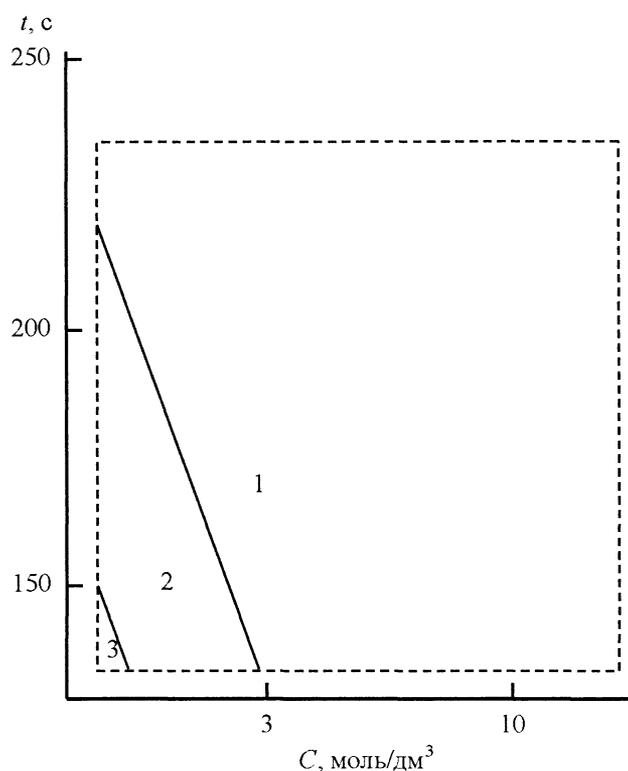


Рис. 3. Фазообразование в системе  $\gamma$ -FeOOH-H<sub>2</sub>O-NaOH: 1 -  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 - ( $\alpha$ -FeOOH +  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); 3 -  $\alpha$ -FeOOH

КОК, присутствующих в растворе [19], проблема его зарождения сводится к вопросу встраивания КОК в поверхностный слой кристалла.

В результате фазовых превращений метастабильных оксигидроксилов железа (III) в нейтральных растворах формируются изометрические по форме кристаллы  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В сильнощелочных растворах, особенно при высоких температурах, щелочь может вступать в реакцию как с поверхностью кристалла, так и с кристаллообразующими комплексами. Подтверждением тому являются данные работы. Соответствующий этому состоянию железа (III) в растворе биядерный кристаллообразующий комплекс описывается составом  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ . В сильнощелочной среде на поверхности кристалла  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> возможен процесс оксоляции (между OH-группами поверхностного слоя и щелочи) с образованием мостиковых оксосвязей между ионами железа (III) на поверхности. В результате грани кристалла  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приобретают отрицательный заряд на один ион железа (III), который компенсируется ионами щелочного металла (в данном случае Na<sup>+</sup>), находящимися в адсорбционном слое вблизи кристалла. В связи с этим в щелочных растворах по сравнению с нейтральными изменяется тип реакций, протекающих при встраивании КОК. В частности, реализуются реакции оксоляции, дегидратации и дегидроксилирования. С термодинамической точки зрения наиболее выгодными являются первые две реакции, которые

сопровождаются установлением прочных оксидных связей между ионами железа (III) поверхности и кристаллообразующего комплекса.

Из рис. 3 следует, что фаза  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  по сравнению с  $\alpha\text{-FeOOH}$  формируется при более высоких температурах термообработки или концентрации гидроксида натрия в растворе. С увеличением  $t$  и  $C$  возрастает равновесная концентрация КОК в растворе, а следовательно, и вероятность их взаимодействия между собой с образованием в растворе зародышей новой фазы, что согласуется с теорией гомогенного зародышеобразования [20]. Вместе с тем поскольку в системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  при температуре ниже  $80^\circ\text{C}$  термодинамически устойчивой является фаза  $\alpha\text{-FeOOH}$ , а при более высоких температурах фаза  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , следовало ожидать формирования  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  во всем исследованном температурном интервале, что не согласуется с экспериментальными данными. Однако при уменьшении концентрации КОК в растворе в результате понижения температуры или концентрации щелочи гомогенный механизм зародышеобразования сменяется гетерогенным [20], при котором зародыши могут формироваться на поверхности кристаллов метастабильной фазы (в данном случае  $\gamma\text{-FeOOH}$ ). Вследствие этого из-за близости структурных мотивов  $\alpha$ - и  $\gamma\text{-FeOOH}$  [21] вместо зародышей  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  образуются зародыши  $\alpha\text{-FeOOH}$  и фаза  $\gamma\text{-FeOOH}$  превращается в  $\alpha\text{-FeOOH}$ , которая в данных термодинамических условиях находится в метастабильном равновесии с раствором.

Таким образом, при гидротермальной обработке в растворах  $\text{NaOH}$  метастабильная фаза  $\gamma\text{-FeOOH}$  превращается в фазы  $\alpha\text{-FeOOH}$  или  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Анализ изложенных выше процессов дает представление о возможности регулирования промежуточных стадий подготовки гальванических шламов для последующей их переработки. В частности, это заключается, как было отмечено в [22], в подборе условий химического осаждения и температурных режимов обжига гальванического шлама. В связи с тем что большинство гальванических шламов, образующихся в Беларуси, представляет собой смеси с различных гальванических процессов, возникает необходимость подбора многоступенчатой схемы средне- и высокотемпературного обжига материала, в процессе которого трудновосстанавливаемые оксиды и гидроксиды переходят в форму, пригодную для их дальнейшей переработки.

### Литература

1. Панасюгин А.С., Римошевский С.Л., Иванов Д.Э., Михалап Д.П. и др. Анализ источников образования гальваношламов и возможностей эффективной их утилизации с использованием в машиностроительном комп-

лексе Республики Беларусь // Литье и металлургия. 2005. №1. С. 79–82.

2. Lewis D. The hydrolysis of iron(III) and iron(II) ions between  $25^\circ\text{C}$  and  $375^\circ\text{C}$  // Trans. Roy. Inst. Techn., Stockholm. 1972. N. 252, 58. P. 473–481.

3. Siddal T. H., Vosburg W.C. A Spectrophotometric Study of the Hydrolysis of Iron (III) Ion // J. Amer. Chem. Soc. 1951. Vol. 73. N. 9. P. 4270–4272.

4. Flynn C.M., JR. Hydrolysis of Inorganic Iron (III) Salts // Chem. Rev. 1984. Vol. 84. P. 31–41.

5. Arnek R., Schylter K. Thermochemical studies of hydrolytic reactions. 7. A recalculation of calorimeter data on iron (III) hydrolysis // Acta Chim. Scand. 1968. Vol. 22. N. 4. P. 1327–1330.

6. Звягинцев О.Е., Лопатто Ю.С. Четырехъядерные оксигидроксиокомплексные соединения трехвалентного железа // ЖНХ. 1961. Т.6. №4. С. 863–869.

7. Spiro T.G., Allerton S.E., Renner J. et al. The Hydrolytic Polymerization of Iron(III) // J. Amer. Chem. Soc. 1966. Vol. 88. N. 12. P. 2721–2726.

8. Буянов Р.А., Криворучко О. П., Рыжак И.А. Изучение механизма зарождения и роста кристаллов гидроокиси и окиси железа в маточных растворах // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 2. С. 470–478.

9. Распопов Ю.Г., Краснобай Н.Г., Клещев Д.Г., Бубнов А.А. Исследование по проблемам малоотходных технологий синтеза неорганических пигментов. М., 1986. С. 79–85.

10. Misawa T., Hashimoto K. The solubility of  $\gamma\text{-FeOOH}$  in perchloric acid at  $25^\circ\text{C}$  // Corrosion Sci. 1973. Vol.13. P. 229–231.

11. Гетерогенные окислы железа/ Под ред. Н.В. Петровской. М.: Наука, 1975.

12. Bernal J.D., Dasgupta D.R., Makay A.S. The Oxides and Hydroxides of Iron and Their Structural Interrelationships// Clay minerals bull. 1959. Vol. 4. N. 21. P. 15–30.

13. Распопов Ю.Г., Шейкман А.И., Бубнов А.А. и др. Влияние структуры затравочных кристаллов на рост гетита и гематита // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1983. Т.19. №2. С. 299–301.

14. Feitknecht W. Über die Oxydation von festen Hydroxyverbindungen des Eisens in wässrigen Lösungen // ZS. Fur Elektrochem. 1959. Bd 63. N1. S. 34–43.

15. Макаров В.М., Юсова А.П., Бабанин В.Ф. и др. Влияние рН электрокоагуляции в реакторах с железным анодом на структуру осадков // ЖПХ. 1987. Т. 60. № 1. С. 26–30.

16. Савицкая И.В., Макаров В.М., Васильев С.В. и др. Исследование структуры осадков, образующихся при электрокоагуляционной очистке сточных вод // ЖПХ. 1984. Т. 57. № 3. С. 534–538.

17. Рыжак И.А., Криворучко О. П., Буянов Р.А. и др. Изучение генезиса гидроокиси и окиси трехвалентного железа // Кинетика и катализ. 1969. Т. 10. № 2. С. 377–385.

18. Толчев А.В., Багаутдинова Р.Р., Клещев Д.Г. и др. Фазовые и химические превращения  $\gamma\text{-FeOOH}$  в растворах  $\text{NaOH}$  // Неорганические материалы. 1996. Т. 32. № 11. С. 1377–1380.

19. Клещев Д.Г., Шейкман А.М., Плетнев Р.Н. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах. Свердловск: УрО АН СССР, 1990.

20. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов / Под ред. Чернова А. А. и др. М.: Наука, 1980.

21. Langmuir D. Particle Size Effect on the Reaction Goethite-Gematite + water // Am. J. Sci. 1971. Vol. 271. N. 2. P. 147–156.

22. Панасюгин А.С., Римошевский С.Л., Михалап Д.П. Влияние коллоидно-химического состояния ионов тяжелых металлов на морфологию и фазовый состав их оксидных форм (соединения  $\text{Al}^{3+}$ ) // Литье и металлургия. 2005. № 3. С. 64–68.