

ВПЛИВ УМОВ ОСАДЖЕННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ОДЕРЖУВАНОВОГО ОСАДУ ФЕРУМ (+3) ГІДРОКСИДУ

А.М. Бутенко, О.Л. Сінческул, В.О. Лобойко, Н.Б. Маркова. **Вплив умов осадження на властивості одержуваного осаду ферум (+3) гідроксиду.** Проаналізовано результати досліджень процесу осадження ферум (+3) гідроксиду за різних рН з розчинів його хлоридів, нітратів та сульфатів з використанням амоній карбонату, а також амоній гідроксиду та натрій гідроксиду як осаджувачів. Визначено вплив природи вихідних солей феруму та осаджувачів, рН маточного розчину на величину питомої поверхні осаду ферум (+3) гідроксиду. Встановлено особливість його термічного розкладання в залежності від значень рН в процесі осадження.

А.Н. Бутенко, А.Л. Синческул, В.А. Лобойко, Н.Б. Маркова. **Влияние условий осаждения на свойства получаемого осадка гидроксида железа (+3).** Проанализированы результаты исследований процесса осаждения гидроксида железа (+3) при различных рН из растворов его хлоридов, нитратов и сульфатов с использованием карбоната аммония, а также гидроксидов аммония и натрия в качестве осадителей. Определено влияние природы исходных солей железа и осадителей, рН маточного раствора на величину удельной поверхности гидроксида железа (+3). Установлена особенность его термического разложения в зависимости от значений рН в процессе осаждения.

A.N. Butenko, A.L. Sincheskul, V.A. Loboyko, N.B. Markova. **Influence of sedimentation conditions on the properties of produced Iron (+3) hydroxide sediment.** The results of research of sedimentation process of Iron (+3) hydroxide at various pH from solutions of its chlorides, nitrates and sulphates using ammonium carbonate, ammonium hydroxide and sodium hydroxide as precipitants are analyzed. Influence of the nature of initial salts of Iron and precipitants, pH of mother solution on the size of a specific surface area of Iron (+3) hydroxide is determined. For the first time the feature of its thermal decomposition depending on values pH in sedimentation process is established.

Незважаючи на наявність великої кількості публікацій щодо технології каталізаторів, які використовують у процесі середньотемпературної конверсії (СТК) карбон (+2) оксиду водяною парою, з наявних у них відомостей важко зробити однозначний висновок відносно способу приготування високодисперсного ферум (+3) оксиду з низьким вмістом супутніх йонів. У зв'язку із цим особливої уваги заслуговує визначення основних закономірностей процесу осадження ферум (+3) гідроксиду з концентрованих розчинів його солей, які найчастіше використовуються в промисловості: FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, а також одержання ферум (+3) гідроксиду з розвинутою питомою поверхнею й мінімальним вмістом супутніх йонів. Це пов'язано з тим, що це є необхідною умовою виробництва каталізаторів СТК з високою активністю [1].

Через те, що ці чинники є визначальними в технології високодисперсного каталізатора СТК, проведені дослідження щодо впливу умов осадження на властивості одержуваного осаду ферум (+3) гідроксиду й встановлена оптимальна кількість промивних вод, завдяки якому досягається максимальна питома поверхня продукту осадження.

Для одержання осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ як вихідні використані солі $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Осаджувачами застосовували насичений розчин амоній карбонату, розчин амоніаку з масовою часткою 25 %, а також насичений розчин NaOH , який зараз застосовують деякі закордонні виробники каталізатора СТК. Осадження проводили за певним значенням рН розчину й кімнатній температурі шляхом одночасного зливання реагентів з інтенсивним перемішуванням. У кожній серії дослідів водневий показник розчинів після завершення процесу становив 8; 5,5 і 4,5. Вибір зазначених значень обумовлений декількома чинниками: з одного боку рН = 4,5 — це граничне значення рН, за умови якого завершується повне формування осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [2]; і з іншого боку рН = 8 — те значення характеру середовища, яке фіксується на виробництві в процесі осадження каталізаторної маси. Для порівняння обрано проміжне значення рН = 5,5. Після чотиригодинного витримання здобутого осаду в матковому розчині згідно з умовами регламенту заводу-виробника каталізатора СТК [3] його відокремлювали від рідкої фази та здійснювали багаторазовий процес промивання заданим об'ємом дистильованої води, що

складав 10 дм³, до повної відсутності супутніх йонів у промивних водах. Далі зразки сушили за температури 80 °С протягом 6 годин.

Кристалічний ферум (+3) гідроксид у процесі осадження може утворюватися в результаті витримування певних умов осадження або після тривалого процесу старіння [4]. В інших випадках, наприклад, за умови порівняно швидкої обробки кислих розчинів солей феруму розчином осаджувача утворюється аморфний продукт невизначеного складу $\text{Fe}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Відповідно до результатів проведених рентгенофазних досліджень у процесі осадження утворюється суспензія часток осаду, склад якого не є складним. Так, в залежності від умов осадження й співвідношення між компонентами можливе включення тих або інших аніонів і катіонів, які роблять значний вплив на величину питомої поверхні як $\text{Fe}(\text{OH})_3$, так і каталізатора СТК в цілому. Свіжоосаджені зразки ферум (+3) гідроксиду, тобто ті, що не підлягали промиванню, обов'язково містять у своєму складі йони вихідних солей, зокрема NH_4Cl , NH_4NO_3 і $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Оскільки в готовому каталізаторі небажана присутність йонів вказаних сполук (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Na^+), то наступна технологічна операція полягала в промиванні осаду до негативних проб на їх присутність. Як показують результати визначення питомої поверхні за методом теплової десорбції аргону, найбільш з них мали зразки, які піддавались повному відмиванню від зазначених йонів до негативних якісних реакцій на ці йони. Результати досліджень відносно зміни питомої поверхні осаду в залежності від об'єму промивної води, значень рН розчину реагуючих речовин й природи вихідних солей феруму наведені в табл. 1. Осадження ферум (+3) гідроксиду проводили за допомогою NaOH .

Аналіз отриманих результатів свідчить про те, що питома поверхня ферум (+3) гідроксиду, який утворюється в процесі осадження, значною мірою залежить від об'єму промивних вод, водневого показника середовища й природи вихідної солі феруму. Встановлено, що з підвищенням рН величина питомої поверхні істотно знижується. Так, одержаний за рН = 4,5 і температури 20 °С ферум (+3) гідроксид має найбільш високу питому поверхню 272...313 м²/г. Отже, зазначений інтервал значень визначається природою тієї солі феруму, яку використовують як вихідний компонент системи. З підвищенням рН середовища до значення 5,5 за однакового ступеня відмивання осаду величина питомої поверхні осаду монотонно знижується й досягає рівня 305...258 м²/г. Подальше підвищення рН до значення 8 також приводить до зменшення величини питомої поверхні отриманого Ферум (+3) гідроксиду, тобто спостерігається закономірність зменшення дисперсності осаду відносно збільшення значень рН. Це можна пояснити тим, що свіжоосаджений осад являє собою колоїд з розміром часток 30...40 Å, які з часом починають зростатися, утворюючи в матковому розчині агрегати і переходячи, таким чином, з колоїдного в кристалічний стан. Швидкість такого переходу тим вища, чим вище значення рН середовища [4].

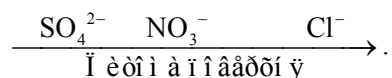
Таблиця 1

Залежність питомої поверхні зразків, виготовлених з хлориду, нітрату та сульфату феруму (+3) як вихідної сировини, від об'єму промивних вод та значень рН осадження осаду

Значення рН осадження осаду	Об'єм промивної води, см ³	Питома поверхня осаду, м ² /г		
		Вихідна сировина		
		$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
4,5	0	5,00	5,00	5,00
	10	28,00	27,00	27,00
	20	253,00	230,00	208,00
	30	306,00	274,00	257,00
	40	309,00	280,00	265,00
	50	310,00	285,00	269,00
5,5	60	313,00	290,00	272,00
	0	5,00	5,00	5,00
	10	25,00	26,00	24,00
	20	243,00	210,00	187,00
	30	288,00	260,00	242,00
	40	299,00	267,00	253,00
8,0	50	302,00	271,00	256,00
	60	305,00	274,00	258,00
	0	5,00	5,00	5,00
	10	23,00	23,00	22,00
	20	226,00	193,00	165,00

	30	271,00	243,00	219,00
	40	282,00	251,00	235,00
	50	285,00	254,00	238,00
	60	288,00	257,00	240,00

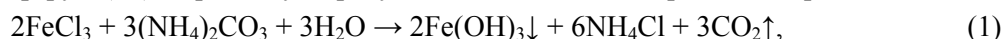
Слід також зазначити залежність питомої поверхні гідроксиду від природи вихідної солі Феруму. Результати проведених експериментів дають підстави стверджувати, що вона змінюється відповідно до такого ряду



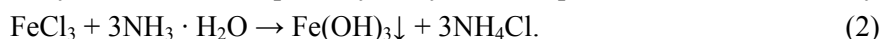
Даний ефект можна пояснити фізичним розміром зазначених йонів. Сульфат-йон більший за нітратні хлорид-йони, отже питома поверхня основного компонента ферум (+3) гідроксиду як носія даного йона в такому випадку і буде меншою.

Також проведені експерименти, спрямовані на дослідження впливу природи осаджувача на значення питомої поверхні отриманого осаду (табл. 2). Осадження останнього проводили з використанням ферум (+3) хлориду як сировини, а також амоній карбонату і амоній гідроксиду як осаджувачів за температури 20 °С і рН = 4,5.

Як видно з даних таблиці, використання амоній карбонату на відміну від розчину амоніаку дає можливість одержати осад з найбільш розвинутою питомою поверхнею. Можна зробити припущення, що в даному випадку це сприяє утворенню піни в рідкій фазі разом із частками свіжоосадженого ферум (+3) гідроксиду за рахунок виділення CO₂ за рівняння реакції



тоді як осадження йонів Fe³⁺ за участю амоній гідроксиду відбувається в розчині без виділення газу



Таблиця 2

Залежність питомої поверхні зразків, виготовлених з хлориду, нітрату та сульфату феруму (+3) як вихідної сировини, від об'єму промивних вод та природи осаджувача

Осаджувач	Об'єм промивної води, см ³	Питома поверхня, м ² /г
(NH ₄) ₂ CO ₃	0	5,00
	10	51,00
	20	280,00
	30	368,00
	40	385,00
	50	389,00
	60	392,00
NH ₄ OH	0	5,00
	10	28,00
	20	262,00
	30	314,00
	40	320,00
	50	323,00
	60	325,00

В порівнянні з NaOH і $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, а також NH_4OH це дало можливість одержати осаді з більш розвинутою питомою поверхнею. Очевидно, зниження останньої у випадку з натрій гідроксидом пов'язано з присутністю йону Na^+ в осаді.

Далі за допомогою термогравіметричного методу аналізу встановлено, що для добре відмитих зразків, виготовлених за різних значень рН, характер втрати маси дещо різний. В інтервалі температур 20...200 °С спостерігається її збільшення у зразка, виготовленого за рН = 4,5, в порівнянні з іншими зразками, в той час, як за температури, більшої ніж 350 °С, втрати маси практично не спостерігаються (рис. 1).

Подібні зміни можна пояснити розміром часток вихідних зразків перед термообробкою. Найбільше дрібнодисперсні зразки, виготовлені за низьких значень рН, вимагають, очевидно, меншої енергії для розкладання ферум (+3) гідроксиду згідно зі схемою



Проведені раніше дослідження вказують на полімерний характер структури ферум (+3) гідроксиду [4]. Так, за умови осадження сполук феруму з амоній карбонату утворюються полімери складу $\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, які у свіжоосадженому осаді з'єднуються в агрегати, розділені моношаром води. Ці осаді характеризуються високою дисперсністю та зводненістю, яка збільшується зі зменшенням рН розчину. Ступінь зводненості осадів зі зменшенням рН розчину в процесі старіння збільшується внаслідок зменшення розмірів часток ферум (+3) гідроксиду та утворення структур із більш розвинутою питомою поверхнею. Утворення високодисперсної тривимірної структури осаду з високим вмістом іммобілізованої вологи та домішок різко погіршує умови його відмивки та фільтрації (рис. 2).

Було встановлено, що відносна швидкість фільтрації різко знижується при зниженні значень рН середовища й при збільшенні питомої поверхні осадів. Зразки, отримані за значень рН = 8, фільтруються значно легше, ніж зразки з високорозвинутою поверхнею, отримані за значень рН = 4,5 і рН = 5,5.

Таким чином, виконаний комплекс досліджень дозволив установити основні особливості впливу рН середовища, типу осаджувача та кількості промивних вод на питому поверхню осаду ферум (+3) гідроксиду, а, відповідно, й на активність каталізатора СТК в процесі конверсії СО водяною парою.

На основі проведених досліджень встановлено, що водневий показник середовища суттєво позначається на значенні питомої поверхні осаду ферум (+3) гідроксиду. Так, внаслідок зменшення рН середовища від 8 до 4,5 величина питомої поверхні зростає в 1,26 разу, а також значно збільшується обводнювання осаду. При цьому відносна швидкість фільтрації знижується в 2,48 разу. В той же час зі збільшенням значення рН середовища витрати маси, які пов'язані з утворенням фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в результаті прожарювання, відбуваються навіть і за температур, вищих 350 °С.

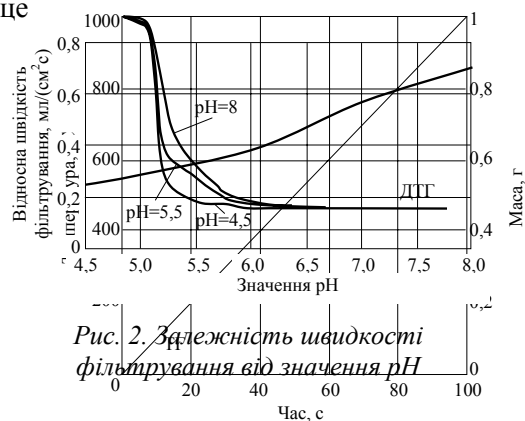


Рис. 1. Дериватограма втрати маси ферум (+3) гідроксиду в процесі його термічного розкладання

Рис. 2. Залежність швидкості фільтрації від значення рН

Література

1. Технологія зв'язаного азоту: підруч. / [Л. Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, О. Я. ЛОБОЙКО, Г. І. ГРИНЬ та ін.]. — Харків: НТУ "ХП", 2007. — 536 с.
2. Гороновский, И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. — К.: Изд-во АН УССР, 1962. — 660 с.
3. Катализаторы среднетемпературной конверсии оксида углерода / А.М. Алексеев, А.В. Михайлова, Е.В. Титов и др. // Хим. пром-сть. — 1995. — № 2. — С. 23 — 27.
4. Здобування ферум метабідроксиду та його генезис в технології виробництва каталізатора СТК / А.М. Бутенко, О.Л. Сінчеськул, В.О. Лобойко, Н.Б. Маркова // Восточ.-Европ. журн. передовых технологий. — 2009. — № 41. — С. 17 — 21.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес. нац. політехн. ун-ту Кожухар В.Я.

Надійшла до редакції 23 вересня 2009 р.