

ГИДРОЛИЗ ЖЕЛЕЗА (III) В НИТРАТНЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ СОЛИ СВИНЦА

О.В. Акатьева, М.Н. Лихацкий,
Т.В. Кадетова, А.С. Казаченко, Т.В. Ступко**Изучены условия процесса гидролиза железа в нитратных растворах, содержащих нитрат свинца*

Процесс гидролиза солей железа широко используется для осаждения железа из растворов при различных гидрометаллургических процессах и для очистки вод [1]. Наличие примесей, pH раствора, его температура, концентрация ионов Fe(III), солевой фон оказывают значительное влияние как на глубину гидролиза и полноту осаждения железа из раствора, так и на состав получающихся при этом продуктов. Возможно применение гидролиза железа с целью очистки от ионов этого металла растворов азотнокислого выщелачивания и при гидрометаллургической переработке свинецсодержащего сырья. Гидролиз железа изучен достаточно полно [1-11], хотя однозначных данных о формах полиядерных гидроксокомплексов в растворах с разными концентрациями железа и при разных температурах до сих пор нет. Данные о гидролизе железа в нитратных средах, содержащих соли свинца, отсутствуют.

Целью данного исследования явилось изучение условий образования осадков продуктов гидролиза железа из нитратных растворов, содержащих ионы свинца (II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали модельные растворы, содержащие: 0,1-0,5 моль/л нитрата железа, 0,1-0,5 моль/л нитрата свинца, 0-5 моль/л азотной кислоты, а также растворы после выщелачивания свинецсодержащего сырья. Состав таких растворов для примера представлен в табл. 1.

Для приготовления модельных растворов использовали азотную кислоту, нитрат железа(III) и нитрат свинца(II). В качестве осадителей применяли растворы гидроксидов натрия, калия и кальция, карбоната натрия, аммиака. Опыты проводили при температурах 20-160 °С. Для термостатирования растворов при температурах 20-90 °С использовали термостат, при температурах 90-160 °С опыты проводили в автоклаве.

Контролировали содержание железа и свинца в растворе и в осадке как атомно-адсорбционным анализом, так и титриметрическими методами анализа. Состав осадков, после их тщательного промывания исследовали с использованием рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и химическими методами.

Съемка спектров в области 4000-400 см⁻¹ осуществлена на ИК Фурье спектрометре Vector 22. Обработка спектральной информации проведена на программе OPUS.3 версия 2.2. Образцы готовили в матрице KBr с фиксированными навесками и исследуемых веществ.

На рис. 1 показано влияние температуры на значение pH начала формирования осадков. Рис. 2 иллюстрирует влияние концентрации щелочи по отношению к концентрации железа и свинца в растворе во время протекания гидролиза. В табл. 2 представлен пример результатов автоклавного гидролиза при высоких температурах без применения осадителя; pH в этих растворах, соответствовал значению, приведенному в табл. 1.

Как видно из рис. 1, с повышением температуры pH гидролиза уменьшается, большее влияние на гидролиз железа оказывает гидроксид калия и аммиак, чем гидроксид натрия, что согласуется с результатами исследования гидролиза железа в сульфатных средах [2].

При проведении гидролиза под действием осадителей получены аморфные осадки, содержащие Pb(NO₃)₂ и NaNO₃.

Установлено, что при температурах не выше 80 °С образуется осадок, содержащий гидроксо соединения железа. При высоких концентрациях солей металлов – более 0,05 моль/л гидролиз железа в нитратсодержащих растворах протекает с образованием полиядерных и, вероятно, смешанно-лигандных комплексов [10], образующих коллоидные растворы, и образование осадков при температурах ниже 80 °С затруднено. Образующиеся осадки труднофильтруемы и содержат значительное количество свинца. Нахождение свинца в осадках можно объяснить как соосаждением его на мелкопористых осадках гидроксидов железа, так и образованием гетерополиядерных форм. Это предположение в дальнейших исследованиях мы будем проверять.

Данные ИК-спектроскопии осадков, полученных в результате гидролиза железа при 90 °С при действии на растворы гидроксида натрия, раствора аммиака и без добавки подщелачивающего реагента, показали, что в спектрах всех образцов (рис. 3) наиболее интенсивная полоса поглощения при 1384,9 см⁻¹, аналогичная полоса в спектре Pb(NO₃)₂. Однако однозначно установить, находится в осадке сорбированный на гидроксиде железа(III)

* © О.В.Акатьева, А.С. Казаченко, Красноярский государственный университет; М.Н.Лихацкий, Красноярский государственный педагогический университет; Т.В.Кадетова, Т.В.Ступко, Институт химии и химической технологии СО РАН, 2003

Состав растворов после выщелачивания свинецсодержащего сырья азотной кислотой

№	рН растворов после выщелачивания	Содержание M^{2+} в растворе, г/л		
		Pb^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
1	0,98	19,05	9,68	6,87
2	0,50	15,53	2,94	14,68
3	0,68	12,01	1,85	18,98
4	1,89	10,53	14,53	5,64
5	1,12	41,9	1,31	11,5
6	0,84	20,3	0,56	12,4

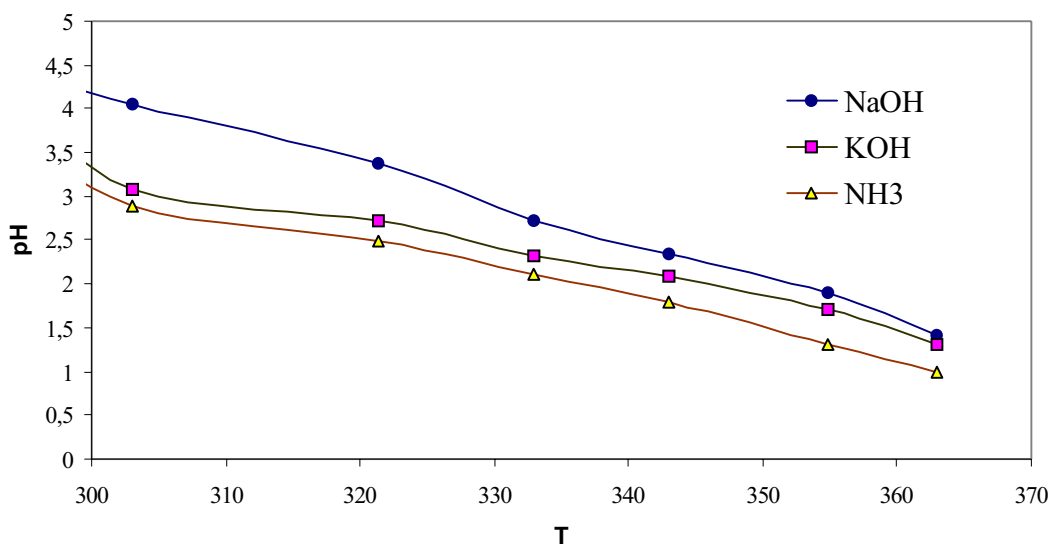


Рис.1. Влияние температуры на значение рН начала гидролиза в растворах, содержащих 0,2 моль/л $Pb(NO_3)_2$ и 0,2 моль/л $Fe(NO_3)_3$

C_{Fe}, C_{Pb} , МОЛЬ/Л

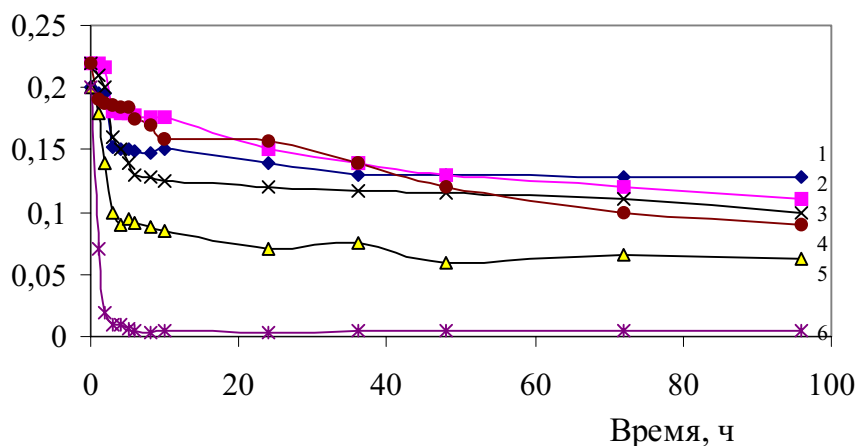


Рис.2. Изменение концентрации железа и свинца в растворах в зависимости от времени при отношении $NaOH/Fe^{3+} = 1:1$ (1); $NaOH/Pb^{2+} = 1:1$ (2); $NaOH/Fe^{3+} = 1,5:1$ (3); $NaOH/Pb^{2+} = 1,5:1$ (4); $NaOH/Fe^{3+} = 2:1$ (5); $NaOH/Pb^{2+} = 2:1$ (6), при температуре 50°С

нитрат свинца или образуются гетерополиядерные формы, по этим экспериментальным данным нельзя. В спектре образца присутствуют полосы в области $599,9\text{ см}^{-1}$ и $465,6\text{ см}^{-1}$, свидетельствующие о наличии в составе образца Fe_2O_3 . Идентичность спектральных картин в области $1213\text{--}836\text{ см}^{-1}$ для исследованных образцов и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ может служить доказательством присутствия в образцах гидроксида железа(III).

При проведении гидролиза железа в автоклавных условиях он протекает при начальной pH раствора 1-2, с увеличением температуры процесса фильтруемость осадка улучшается, а содержание в нем свинца уменьшается. При высокотемпературном гидролизе основным продуктом процесса является Fe_2O_3 . Лучшие результаты получены при проведении процесса при температуре 150°C в течение 60 мин. Дальнейшее увеличение времени процесса на полноту удаления железа из раствора не влияло, хотя увеличение температуры влияет на степень осаждения железа.

Итак, оптимальным условием получения легкофильтруемых осадков продуктов гидролиза железа служит автоклавный процесс при $150\text{--}160^\circ\text{C}$. Осадки при этом содержат незначительные количества нитрата свинца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валуйская Е.А. Осаждение гидроксидов и гидрокарбонатов железа, никеля и меди из сточных вод и технологических растворов / Е.А. Валуйская, В.И. Максин // Химия и технология воды.- 1989. Т. 11. - № 1. - С. 12-20.
2. Зюзиков В.Е. Изучение поведения ионов железа(III) в сульфатных растворах в присутствии ионов калия / В.Е. Зюзиков // Журн. неорган. химии.- 1990.- Т.35. - № 11. - С. 2786.
3. Пыхтеев О.Ю. Влияние способов приготовления растворов на состав аквагидрокомплексов железа(III) / О.Ю. Пыхтеев, А.А. Ефимов, Л.Н. Москвин // Журн. неорган. химии. - 1998. - Т. 43, № 1. - С. 67
4. Копылович М.Н. Кинетика реакций образования полиядерных гидрокомплексов хрома(III) и железа(III) в нитратных средах / М.Н. Копылович, А.К. Баев, А.А. Черник // Журн. неорган. химии. - 1997. - Т. 42. - № 10. - С.1697.
5. Копылович М.Н. Изучение системы $\text{Fe}^{3+}\text{-M-NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+}\text{-Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) при подщелачивании раствора / М.Н. Копылович, Е.А. Евсей, А.К. Баев // Журн. прикладной химии. - 2000. - Т. 73. - № 7. - С. 1137.

Таблица 2

Общая концентрация железа и свинца в растворах при проведении автоклавного гидролиза

Температура, °С	Время опыта, мин	$C_{\text{исх}}(\text{Fe})$, моль/л	$C_{\text{исх}}(\text{Pb})$ моль/л	$C_{\text{квн}}(\text{Fe})$, моль/л	$C_{\text{квн}}(\text{Pb})$, моль/л
120	60	0,10	0,10	0,012	0,001
120	60	0,30	0,30	0,043	0,003
120	60	0,75	0,50	0,094	0,004
120	60	1,25	0,70	0,12	0,004
140	60	0,10	0,10	0,009	0,001
140	60	0,30	0,30	0,028	0,002
140	60	0,75	0,50	0,074	0,003
140	60	1,25	0,70	0,099	0,003
150	60	0,10	0,10	0,001	0,0005
150	60	0,30	0,30	0,005	0,0007
150	60	0,75	0,50	0,026	0,0007
150	60	1,25	0,70	0,076	0,0006
160	60	0,10	0,10	0,0008	Не обнаружено
160	60	0,30	0,30	0,003	0,0001
160	60	0,75	0,50	0,013	0,0002
160	60	1,25	0,70	0,054	0,0001
140	90	0,10	0,10	0,005	Не обнаружено
140	90	0,30	0,30	0,017	
140	90	0,75	0,50	0,044	
140	90	1,25	0,70	0,079	
150	90	0,10	0,10	0,001	
150	90	0,75	0,50	0,011	
150	90	1,25	0,70	0,036	

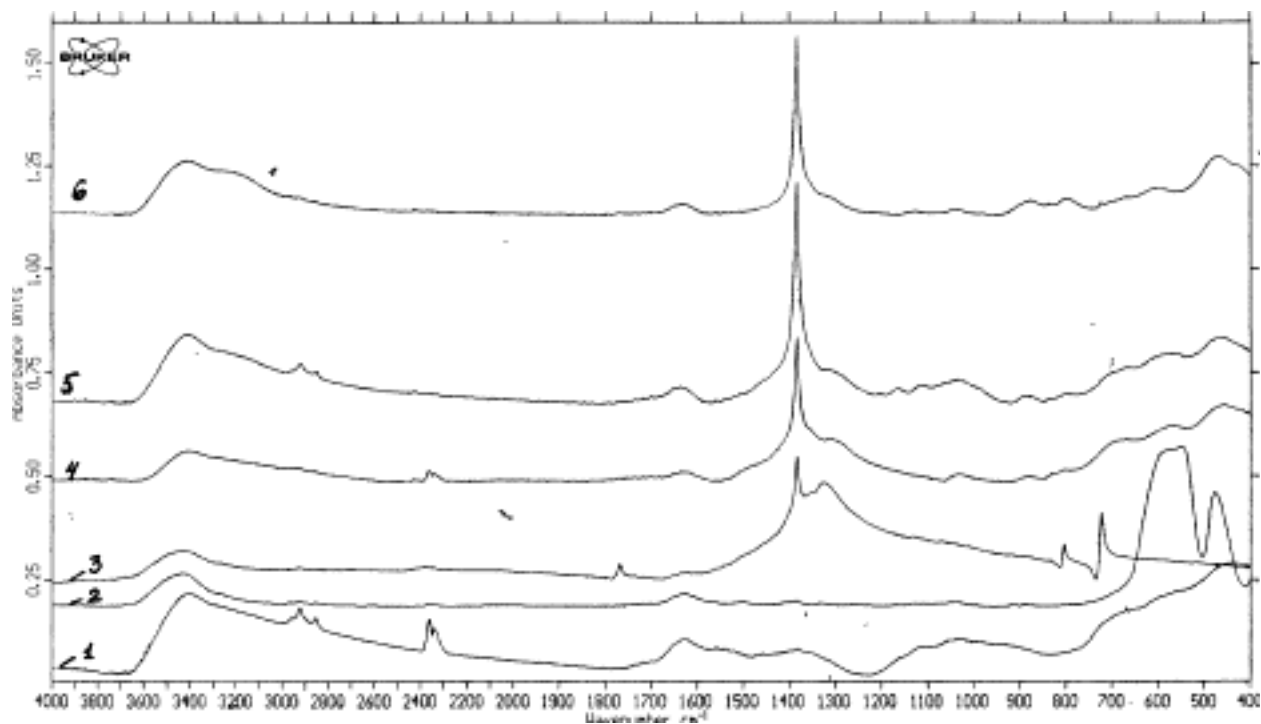


Рис. 3. ИК спектры осадков, полученных при гидролизе:
 1 - $Fe(OH)_3$ эталон; 2 - Fe_2O_3 эталон; 3 - $Pb(NO_3)_2$ эталон; 4 - образец получен при температуре $t=90^\circ C$, осадитель $NaOH$; 5 - образец получен при температуре $t=90^\circ C$, осадитель NH_3 ; 6 - образец получен при температуре $t=90^\circ C$, без осадителя

6. Маргулис Е.В. Исследование гидролитического осаждения железа в системе $Fe_2(SO_4)_3-NaOH-H_2O$ / Е.В.Маргулис, Л.С.Гецкин, Н.А.Запускалова // Журн.неорган. химии. - 1977. - Т.22. - № 4. - С.1012-1015.
7. Маргулис Е.В. Исследование гидролитического осаждения железа в системе $Fe_2(SO_4)_3-KOH-H_2O$ / Е.В.Маргулис, Л.С.Гецкин, Н.А.Запускалова // Журн.неорган. химии. - 1976. - Т.21. - № 7. - С.1818-1823.
8. Пыхтеев О.Ю. Гидролиз аквакомплексов железа(III) / О.Ю. Пыхтеев, А.А. Ефимов // Журн. приклад. химии. - 1999. - Т.72. - № 1. - С.11-21.
9. Пыхтеев О.Ю. Гидролитическая полимеризация железа(III) в частично нейтрализованных нитратных растворах / О.Ю. Пыхтеев, А.А. Ефимов // Журн. неорган. химии. - 1999. - Т. 44. - № 4. - С.549-555.
10. Пыхтеев О.Ю. Гетерополиядерное комплексообразование при совместном гидролизе железа(III) и хрома(III) в нитратных растворах / О.Ю. Пыхтеев, А.А. Ефимов // Журн. неорган. химии. - 1992. - Т. 37. - № 4. - С.845-853.
11. Севрюков Н.Н. О химизме гидролиза сульфата железа(III) в водных растворах / Н.Н. Севрюков, В.И. Емельянов // Журн. неорган. химии. - 1981. - Т. 26. - № 5. - С. 1281-1287.

HYDROLYSIS OF IRON(III) IN NITRIC SOLUTIONS CONTAINING SALT OF LEAD

**O.V. Akatieva, M.N. Lihackiy,
T.V. Kadetova, A.S. Kazachenko, T.V. Stupko**

The conditions of hydrolysis process Fe^{3+} in nitric solutions containing $Pb(NO_3)_2$ are investigated.