

## Príprava syntetických oxihydroxidov železa

Alexandra Vašková<sup>1</sup>, Daniel Kupka, Iveta Štyriaková a Silvia Čuvanová

### Preparation of iron oxides and oxihydroxides

Iron oxides are common minerals that occur in the environment, either naturally or as a result of human activities. The most common Fe(III)-hydroxides and -oxides include ferrihydrite ( $Fe_3HO_8 \cdot 4H_2O$ ) that transforms to hematite ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) and/or goethite ( $\alpha-FeOOH$ ). That depends on the solution composition, temperature and pH. Depending on the composition of the solid and solution, oxidation can transform the green rust (a product formed by a metal corrosion) to lepidocrocite ( $\gamma-FeOOH$ ) or magnetite ( $Fe(II)Fe(III)_2O_4$ ). Weathering can degrade magnetite to maghemite ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) and all of the Fe-oxides are subject to an attack and dissolution by organic acids and ligands that are formed during the breakdown of biological material.

Iron oxides can be prepared by hydrolysis of acidic  $Fe^{3+}$  solutions or by controlled oxidation of  $Fe^{2+}$  solutions. Goethite, lepidocrocite and magnetite were prepared by oxidation of  $Fe^{2+}$  solutions under slightly different values of pH, Fe concentrations and rates of oxidation. Maghemite was prepared by a thermal transformation from synthetic lepidocrocite heated in a furnace at 250 °C for 2h. Hematite was prepared by forced hydrolysis of  $Fe^{3+}$  solution from a chlorine system ( $FeCl_3$ ) at the temperature close to 100 °C under strongly acidic conditions (pH 1-2). Main mineral phases were confirmed by the RTG diffraction and IR spectroscopy method. Iron oxides are excellent, renewable adsorbents, and often control free metals through adsorption reaction.

**Key words:** iron oxides, oxihydroxides, synthesis, oxidation, hydrolysis.

### Úvod

Železité oxidy sú v prírode hojne zastúpené v horninách, pôdach, sedimentoch a vyskytujú sa aj v živých organizmoch. V horninovom prostredí môžu pôsobiť ako sorbenty ťažkých kovov a iných látok, preto majú významný vplyv na kvalitu podzemnej vody, alebo zloženie pôrovej vody v sedimentoch (Schwertmann, Cornell 2000). Vo vodnom prostredí sa železo vyskytuje v dvoch oxidačných stupňoch:  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ . Trojmocné železo sa v rozpustnej iónovej forme vyskytuje len v extrémne kyslých roztokoch. Pri hodnotách pH nad 2,5 hydrolyzuje a precipituje.  $Fe^{3+}$  je stabilné v prítomnosti kyslíka, zvlášť v neutrálnej a alkalicknej oblasti pH, kedy je plne hydrolyzované na  $Fe(OH)_3$ . Naproti tomu  $Fe^{2+}$  je stabilné v neprítomnosti kyslíka a má pomerne slabú schopnosť vytvárať komplexy a hydrolyzovať (Škvarla, 2000). Tvorba častíc Fe-oxihydroxidov začína oxidáciou  $Fe^{2+}$  na  $Fe^{3+}$ . Rýchlosť oxidácie závisí hlavne od koncentrácie  $Fe^{2+}$  iónov, od rozpusteného kyslíka v roztoku a od pH roztoku. Následne po oxidácii, podliehajú  $Fe^{3+}$  ióny pomerne rýchlo hydrolyze. Vtedy v dôsledku čiastočnej alebo úplnej straty vody vznikajú rôzne metakoloidné amorfné alebo kryštalické formy tuhých častíc Fe hydratovaných oxidov a Fe-oxihydroxidov (lepidokrokít, goethit, akaganeit, ferrihydrit). Možný je aj vznik časticových foriem vyšších produktov oxidácie a následnej hydrolyzy Fe (hematit, maghemit, magnetit) (Škvarla, 2000, Schwertmann et al., 1991).

Tab. 1. Najvýznamnejšie Fe-oxihydroxidy a oxidy (Schwertmann et al., 1991).

Tab. 1. The major Fe-oxihydroxides and oxides (Schwertmann et al., 1991).

Oxihydroxidy		Oxidy	
Vzorec	Minerál	Vzorec	Minerál
$\alpha-FeOOH$	goethit	$Fe_3HO_8 \cdot 4H_2O$	ferrihydrit
$\beta-FeOOH$	akaganeit	$\alpha-Fe_2O_3$	hematit
$\gamma-FeOOH$	lepidokrokít	$\gamma-Fe_2O_3$	maghemit
$\delta'-FeOOH$	feroxyhyt	$Fe_3O_4$	magnetit

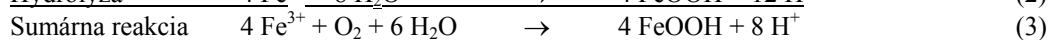
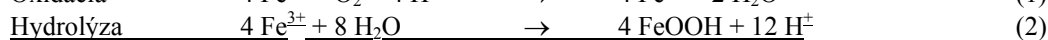
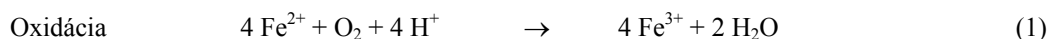
Železité oxidy hrajú dôležitú úlohu v rôznych vedných odboroch a priemyselných odvetviach, vrátane enviromentalistiky, priemyselnej chémie, vedy o magnetizme, korózii, mineralógii, geológii, petrológii, biológii a medicíne. Vo všetkých týchto oboroch je často potrebné pripraviť syntetické železité oxidy kvôli ich konkrétnym vlastnostiam (napr. magnetické nosiče), alebo sa používajú ako vstupné materiály pre iné procesy.

Oxidy a oxihydroxidy železa je možné pripraviť hydrolyzou  $Fe^{3+}$  iónov v roztoku s kyslým pH, alebo kontrolovanou oxidáciou roztokov  $Fe^{2+}$  iónmi. Počiatočným produktom rýchlej hydrolyzy  $Fe^{3+}$  je ferrihydrit

<sup>1</sup> Ing. Alexandra Vašková, MVDr. Daniel Kupka, PhD, Ing. Iveta Štyriaková, PhD, RNDr. Silvia Čuvanová, PhD. Ústav Geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice, [avaskova@saske.sk](mailto:avaskova@saske.sk)  
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 15. 12. 2006)

(amorfný hydroxid železitý) ktorý je termodynamicky nestály a transformuje sa na goetit, akaganeit a hematit, alebo ich zmesi.

Oxidačná (oxidatívna) hydrolyza  $\text{Fe}^{2+}$  zahŕňa nasledovné reakcie:



Pomocou tejto univerzálnej reakcie je možné v priebehu niekoľkých hodín pri laboratórnej teplote pripraviť viacero kryštalických foriem oxihydroxidov železa, ako goetit, lepidokrokit, magnetit, ferihydrit, feroxyhit. Pri príprave čistých produktov je potrebné striktné dodržať podmienky (pH, rýchlosť oxidácie železa, hustotu suspenzie, teplotu, koncentráciu východiskových látok, prítomnosť cudzorodých látok, resp. nečistôt a pod.) v priebehu celého procesu syntézy minerálu (Schwertmann a Cornell, 2000).

### Materiál a metodika prípravy

V laboratórnych podmienkach boli pripravené nasledujúce syntetické železité oxidy a oxihydroxidy:

- Goetit -  $\alpha\text{-FeO(OH)}$
- Lepidokrokit -  $\gamma\text{-FeO(OH)}$
- Magnetit -  $\text{Fe}_3\text{O}_4$
- Maghemit -  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
- Hematit -  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

#### Príprava goetitu:

Na prípravu goetitu bol použitý 1M roztok  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  a 5M roztok KOH. Hydrolyza dusičnanu železitého hydroxidom prebiehala v dvojlitrových polypropylénových fľašiach. K 100 ml roztoku  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  bolo pridaných 180ml roztoku KOH za stáleho miešania. Výsledkom reakcie bola okamžitá precipitácia dvojvážového ferihydritu. Suspenzia bola zriedená deionizovanou vodou do objemu 2l. Kryštalizácia goetitu prebiehala v uzavretých fľašiach pri teplote 70 °C po dobu 60 hodín. Výsledným produktom je žltá-hnedý goetit. Precipitát bol premývaný destilovanou vodou a niekoľkonásobne dekantovaný kvôli odstráneniu zvyškových dusičnanov. Tuhá fáza bola od kvapalnej následne odseparovaná filtráciou na membránovom filtri o veľkosti pórov 0,45  $\mu\text{m}$ . Vzorka bola sušená na vzduchu pri laboratórnej teplote a po vysušení rozotrená v trecej miske na prášok. Získali sme 8,78 g produktu.

#### Príprava lepidokrokitu:

Na prípravu lepidokrokitu z roztoku soli dvojmocného železa sme použili sklenený reaktor vybavený miešadlom, pH elektródou, prívodom plynu a automatickou byretou na prívod hydroxidu. Konštantná teplota bola udržiavaná termostatom na 25 °C. Roztok 11,93 g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  v 300 ml destilovanej vody bol pripravený v inertnej atmosfére  $\text{N}_2$  v reaktore, aby sme zamedzili predčasnej oxidácii  $\text{Fe}^{2+}$ . Po rozpustení chloridu železitého bol do reakčnej zmesi privádzaný atmosférický vzduch (21 %  $\text{O}_2$ ) o prietokovej rýchlosti 100  $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Pokles hodnoty pH v dôsledku hydrolyzy  $\text{Fe}^{3+}$  vznikajúceho oxidáciu železnatých iónov bol okamžite korigovaný prídavkom hydroxidu sodného automatickou byretou. Hodnota pH reakčnej zmesi bola udržiavaná v intervale 6,7-6,9 aby sa zamedzilo tvorbe ferihydritu ( $\text{pH} < 5$ ), alebo magnetitu/maghemitu ( $\text{pH} > 7,5-8$ ). NaOH bol pridávaný po kvapkách a po spotrebe cca 120 ml NaOH bola oxidácia ukončená. Čas reakcie bol 2-3 hod. Farba suspenzie sa počas oxidácie menila z tmavej zelenkasto-modrej postupne na oranžovú., s výsledným molárnym pomerom  $\text{Fe}^{2+} : \text{O}_2 : \text{H}^+ = 4 : 1 : 8$  v súlade so stechiometriou rovnice (3). Produkt bol premývaný, dekantovaný a odstredený pri 6000 otáčkach (rpm) 10 minút a následne odfiltrovaný cez membránový filter o veľkosti pórov 0,45  $\mu\text{m}$ . Produkt bol sušený voľne na vzduchu a následne rozotretý v trecej miske. Získaných bolo 5,59 g lepidokrokitu.

#### Príprava maghemitu:

Maghemit bol pripravený zo syntetického lepidokrokitu. Vzorka lepidokrokitu bola v téglíku ohriata v muflovej peci na teplotu 250°C po dobu 2 hodín.

#### Príprava magnetitu:

Pri príprave magnetitu bol použitý sklenený reaktor vybavený miešadlom, termostatom, byretou a prívodom plynu. Roztok pripravený rozpustením 80g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  v 560 ml deionizovanej vody sa prebubláva  $\text{N}_2$ . Po zahriatí roztoku síranu železnateho na teplotu 90 °C bolo pomaly pridávané oxidačné činidlo obsahujúce 6,46 g  $\text{KNO}_3$  a 44,9 g KOH v 240 ml  $\text{H}_2\text{O}$ . Teplota 90 °C bola udržiavaná ešte ďalších 30-60 minút. Výsledkom reakcie je čierny precipitát magnetitu. Suspenzia bola ponechaná pomaly

vychladnúť. Následne po cca 12 hod. bol precipitát premývaný destilovanou vodou až kým pH suspenzie pokleslo z pôvodnej hodnoty 11 na 7.

Po premytí bol precipitát prefiltrovaný cez membránový filter o veľkosti pórov 0,45  $\mu\text{m}$ , sušený a následne rozotrený v trecej miske. Získali sme 13,07 g magnetitu.

#### Príprava hematitu:

Na prípravu hematitu bol použitý 0,02 M roztok  $\text{FeCl}_2$ , pripravený ohriatím 2 L 0,002 M HCl na 98 °C a pridaním 10,81 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Roztok v polypropylénovej fľaši bol udržiavaný v termostate pri teplote 98 °C po dobu 10 dní. Vyzrážaný hematit bol premývaný, dekantovaný a následne odfiltrovaný cez membránový filter o veľkosti pórov 0,85  $\mu\text{m}$ . Po vysušení a rozotretí sme získali 2,71 g hematitu vo forme prášku.

#### Metodiky merania

Špecifický povrch syntetizovaných železitých minerálov bol meraný metódou BET, ktorá je založená na nízko-plotnej adsorpcii molekúl dusíka na povrchu tuhých látkach, na zariadení GEMINI 2360 (Micromeritics, USA).

Infráčervené spektrá hodnotených vzoriek boli namerané na spektrometri FTIR AVATAR 330 (USA) za použitia KBr techniky tabletovania s navážkou KBr - 0,2 g a vzorky Fe-minerálu 0,02 g.

Pre štúdium kvalitatívnych zmien sledovaných minerálnych fáz bola použitá röntgendifrakčná fázová analýza na prístroji Philips XPERT s  $\text{CuK}_\alpha$  radiáciou (40 kV, 40 mA).

Spotreba kyslíka pri oxidácii  $\text{Fe}^{2+}$  v rovnici (1) bola vypočítaná z analýzy  $\text{O}_2$  v plynnej fáze. Koncentrácia kyslíka na vstupe a na výstupe z reaktora bola meraná pomocou paramagnetického analyzátora (Sable Systems USA).

Pre výpočet aktuálnej rýchlosti spotreby  $\text{O}_2$  bol použitý nasledujúci vzťah:

$$-r_{\text{O}_2} = \frac{1}{V_L} (\Phi_{\text{gas, in}} [\text{O}_2]_{\text{gas, in}} - \Phi_{\text{gas, out}} [\text{O}_2]_{\text{gas, out}}) \quad (\text{D1})$$

kde $r_{\text{O}_2}$	je rýchlosť spotreby kyslíka v $\text{mmol l}^{-1} \text{h}^{-1}$
$V_L$	objem reakčnej zmesi (l)
$\Phi_{\text{gas in}}$	prietok vstupného plynu ( $\text{l h}^{-1}$ )
$\Phi_{\text{gas out}}$	prietok plynu na výstupe ( $\text{l h}^{-1}$ )
$\text{O}_{2 \text{ in}}$	aktuálna koncentrácia kyslíka vo vstupnom vzduchu ( $\text{mmol l}^{-1}$ )
$\text{O}_{2 \text{ out}}$	aktuálna koncentrácia kyslíka na výstupe z reaktora ( $\text{mmol l}^{-1}$ )

Kumulatívne množstvo kyslíka spotrebovaného reakčnou zmesou za dobu ( $t$ ) bolo vypočítané z rýchlosti  $r_{\text{O}_2}$  pomocou vzťahu (D2)

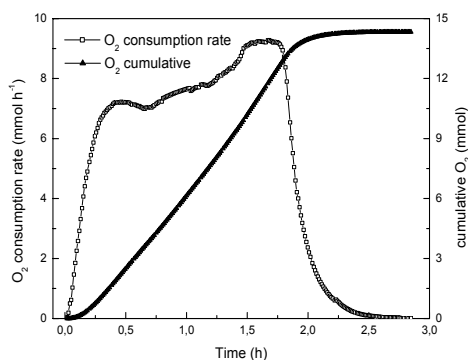
$$[\text{O}_2](t) = [\text{O}_2](0) + \sum_{t_i=0}^{t_{i+1}=t} \frac{r_{\text{O}_2}(t_i) + r_{\text{O}_2}(t_{i+1})}{2} (t_{i+1} - t_i)$$

#### Spotreba NaOH:

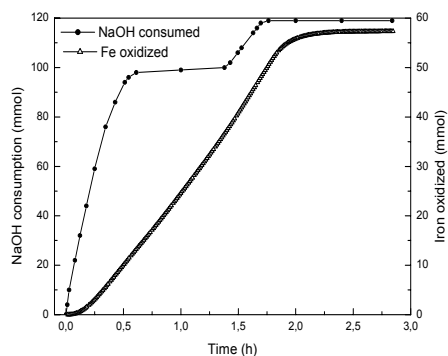
Počas syntézy lepidokrokitu bolo pH udržiavané medzi 6,7-6,9 pomocou pH-statu prepojeného s automatickou byretou s NaOH. Bol zaznamenávaný spotrebovaný objem hydroxidu na neutralizáciu  $\text{H}^+$  vznikajúcich pri hydrolyze trojmocného Fe podľa reakcie (2).

#### Výsledky a diskusia

Meraná bola spotreba kyslíka potrebného na oxidáciu (obr. 1) a spotreba NaOH (obr. 2) na neutralizáciu  $\text{H}^+$  z hydrolyzy  $\text{Fe}^{3+}$ , s výsledným molárnym pomerom  $\text{Fe}^{2+} : \text{O}_2 : \text{H}^+ = 4 : 1 : 8$  v súlade so stechiometriou rovnice 3, pri príprave syntetického lepidokrokitu.

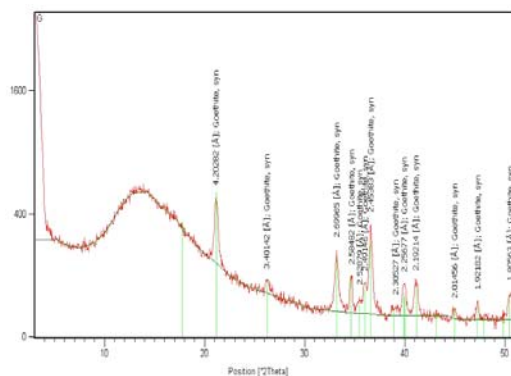


Obr. 1. Spotreba kyslíka v priebehu oxidácie Fe<sup>2+</sup> na Fe<sup>3+</sup>  
Fig. 1. Oxygen consumption in the course of ferrous iron oxidation.

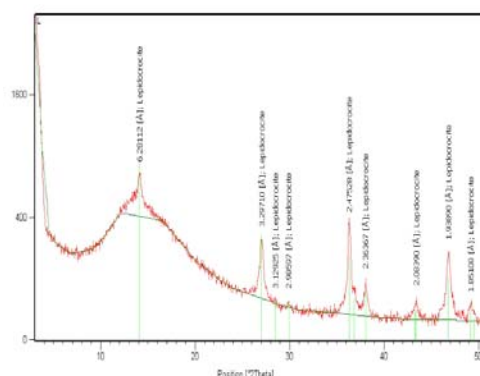


Obr. 2. Spotreba NaOH v priebehu hydrolyzy Fe<sup>3+</sup>.  
Fig. 2. NaOH consumption in the course of ferric iron hydrolysis.

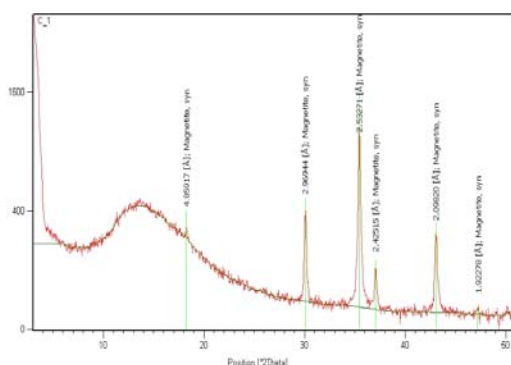
RTG difrakčné záznamy nám potvrdzujú, že hlavnými minerálnymi fázami pripravovaných produktov sú žiadané (mienené) železité minerály, goetit, lepidokrokit, magnetit a maghemit (obr. 3, 4, 5, 6). Prítomnosť amorfnej fázy v jednotlivých vzorkách precipitátov je pravdepodobne v dôsledku perzistencie iniciálnych produktov rýchlej hydrolyzy Fe<sup>3+</sup> (amorfné hydroxidy železa).



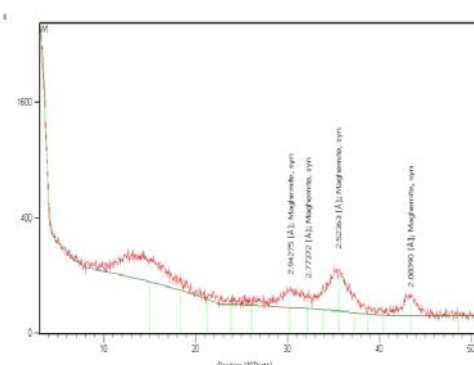
Obr. 3. RTG difrakčný záznam syntetického goetit.  
Fig. 3. XRD pattern of synthetic goethite.



Obr. 4. RTG difrakčný záznam syntetického lepidorokitu.  
Fig. 4. XRD pattern of synthetic lepidocrocite.



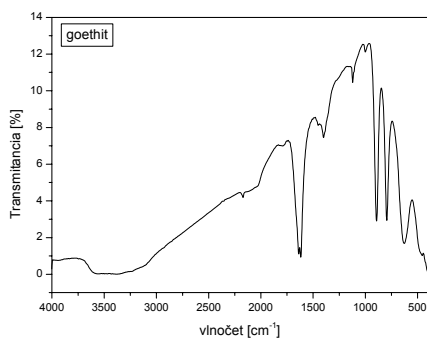
Obr. 5. RTG difrakčný záznam syntetického magnetitu.  
Fig. 5. XRD pattern of synthetic magnetite.



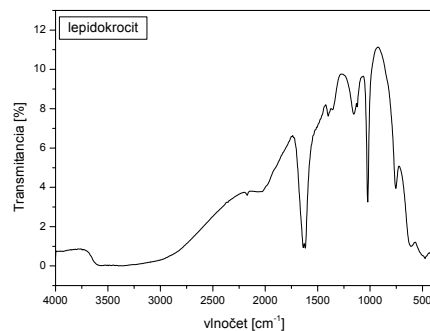
Obr. 6. RTG difrakčný záznam syntetického maghemitu.  
Fig. 6. XRD pattern of synthetic maghemite.

Obr. 7a znázorňuje IČ spektrum goetit. Oblasť pri 3200-3600 cm<sup>-1</sup> odpovedá valenčným vibráciám – OH skupiny pochádzajúcej z vlhkosti v KBr tablete. V oblasti vlnočtov 793-891 cm<sup>-1</sup> boli potvrdené hlavné IČ pásy pre minerálnu fázu goetit (Bigham, 1994). IČ spektrum lepidokrokita poskytuje vibračné pásy pri 1150, 1024 a 751 cm<sup>-1</sup> tie potvrdzujú minerálnu fázu lepidokrokita (Bigham, 1994) (obr. 7b). Obr. 7c znázorňuje IČ spektrum magnetitu ktoré je takmer identické s maghemitom (obr. 7d), pretože absorbujú v rovnakých vlnočtoch. V oblasti vlnočtov medzi 3600-3200 cm<sup>-1</sup> odpovedá valenčným vibráciám OH skupiny a oblasť okolo 1635 cm<sup>-1</sup> odpovedá deformačným vibráciám OH skupín. Pre hematit IČ spektrum

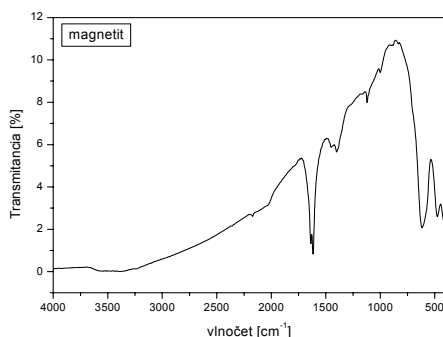
takisto potvrdzuje valenčné vibrácie OH skupín v oblasti 3500-3200  $\text{cm}^{-1}$  a v druhej oblasti 1635  $\text{cm}^{-1}$  deformačné vibrácie OH skupiny (obr. 7e).



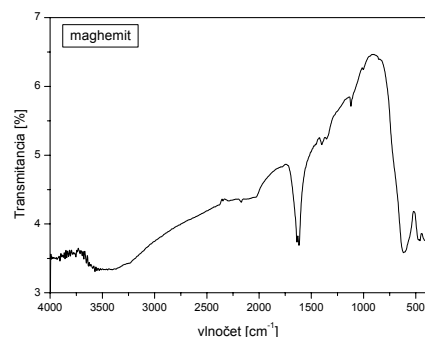
Obr. 7a. IČ spektrum syntetického goethitu.  
Fig. 7a. IR spectrum of synthetic goethite.



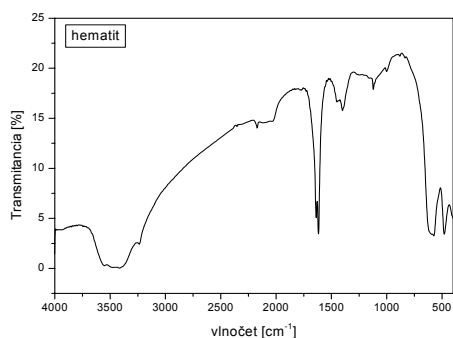
Obr. 7b. IČ spektrum syntetického lepidokrocitu.  
Fig. 7b. IR spectrum of synthetic lepidocrocite.



Obr. 7c. IČ spektrum syntetického magnetitu.  
Fig. 7c. IR spectrum of synthetic magnetite.



Obr. 7d. IČ spektrum syntetického maghemitu.  
Fig. 7d. IR spectrum of synthetic maghemite.



Obr. 7e. IČ spektrum syntetického hematitu.  
Fig. 7e. IR spectrum of synthetic hematite.

## Záver

Železité minerály sú známe ako dobré sorbenty ťažkých kovov. V tomto príspevku sme sa zamerali na detailnejší popis prípravy syntetických železitých minerálov s cieľom ich ďalšieho využitia na sorpciu ťažkých kovov z priemyselných vôd v kombinácii s ílovými minerálmi a baktériami. Pripravené čisté minerály poslúžia tiež ako substráty pri štúdiu kinetiky bakteriálneho lúhovania oxidov a oxidhydroxidov železa v závislosti od ich kryštalických foriem.

*Podakovanie: Práca bola podporovaná Agentúrou na podporu vedy a techniky na základe Zmluvy č. APVT-51-006304 a Vedeckou grantovou agentúrou z projektu VEGA č. 2/5033/5.*

#### **Literatúra - Referencie**

- Bigham, J.: Mineralogy of ochre deposits formed by sulfide oxidation. p. 103-132. In: D.W. Blowes and J.L. Jambor (ed.) The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes. *Short Course Handbook. Mineral. Assoc. Canada Vol. 22.,1994.*
- Schwertmann, U., Cornell, R. M.: Iron Oxides in the Laboratory: *Preparation and Characterization, Weinheim, WCH Publisher, 1991.*
- Schwertmann, U., Cornell, R. M.: Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization, *Weinheim, WCH Publisher, 2000.*
- Škvarla, J.: Enviromentálne častice. Košice, Vyd. Štroffek, 2000.