

ГАУ ДО «Детский технопарк «Кванториум»

Научно-исследовательский проект
Изучение и разработка эффективных и безопасных способов
получения магнетита для применения в качестве
магнитоактивного модификатора строительных материалов

Выполнил: Кузнецов Иван Русланович

Цели и задачи работы

Цель работы состоит в нахождении наиболее выгодного и экологичного химического способа получения магнетита.



Предмет исследования – магнитоактивный материал строительного назначения.
Объект исследования – магнетит.

Основные задачи:

1. Выполнить литературный анализ в соответствии с тематикой научно-исследовательской работы.
2. Рассмотреть альтернативные способы получения магнетита.
3. Разработать эффективный метод безопасного химического синтеза магнетита.
4. Изучить химизм методов изготовления магнетита.
5. Рассчитать точные массы исходных компонентов, необходимых для химического синтеза магнетита.
6. Определить возможность применения магнетита, как модификатора строительных материалов.

Актуальность работы

В настоящее время магнетит не находит широкого применения в значимых отраслях промышленного производства, в то время как обладает рядом ценных свойств, к которым относятся проводимость, радиационная защита и высокая магнитоактивность, что вызывает особый интерес его использования в строительной индустрии, как декоративного, защитного и энергосберегающего материала. Современные способы химического синтеза магнетита основаны на осаждении солей железа из растворов при помощи аммиака, который токсичен и относится к группе веществ нейротропного и удушающего действия. Таким образом, все более актуальной задачей становится изыскание безопасных способов изготовления и применения магнетита.

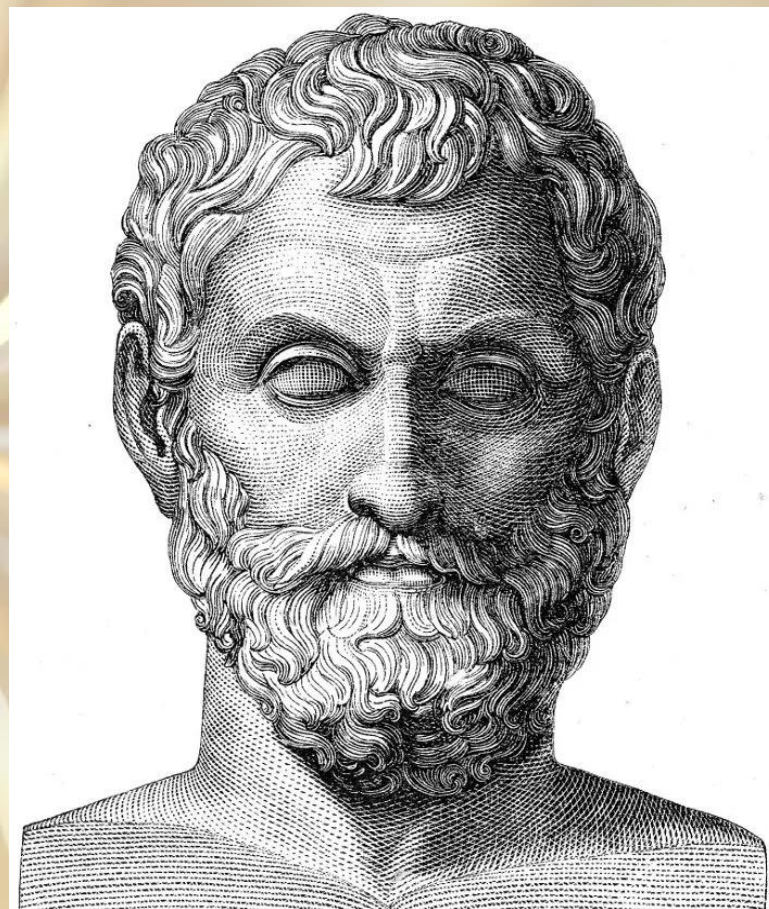


История открытия магнетита

О существовании магнетита человек узнал ещё за 3000 лет до нашей эры. Первыми необычные способности магнетита заметили жители Месопотамии. Основателями изучения магнетита стали древние Греки. Разные философы предлагали свои версии, о том, почему у магнетита есть такие свойства. Фалес Милетский предполагал, что у магнетита есть душа. Название «магнетит» появилось также из Древней Греции, а назван он был так в честь города Магнесия-у-Сипила.

Первым европейцем нашей эры, который заинтересовался свойствами магнетита, был Пьер де Марикур. Он предположил о наличии у магнетита разных магнитных полюсов – северного, южного. Ульям Гильберт через столетие выставил свои исследования магнетита на общее обозрение. В его трудах говорилось о размагничивании магнетита при его расплавлении, что незамедлительно было проверено. Теория оказалась верна, при расплавлении магнетит теряет свои свойства, но возвращаясь в твёрдое состояние магнетит, восстанавливал свойства.

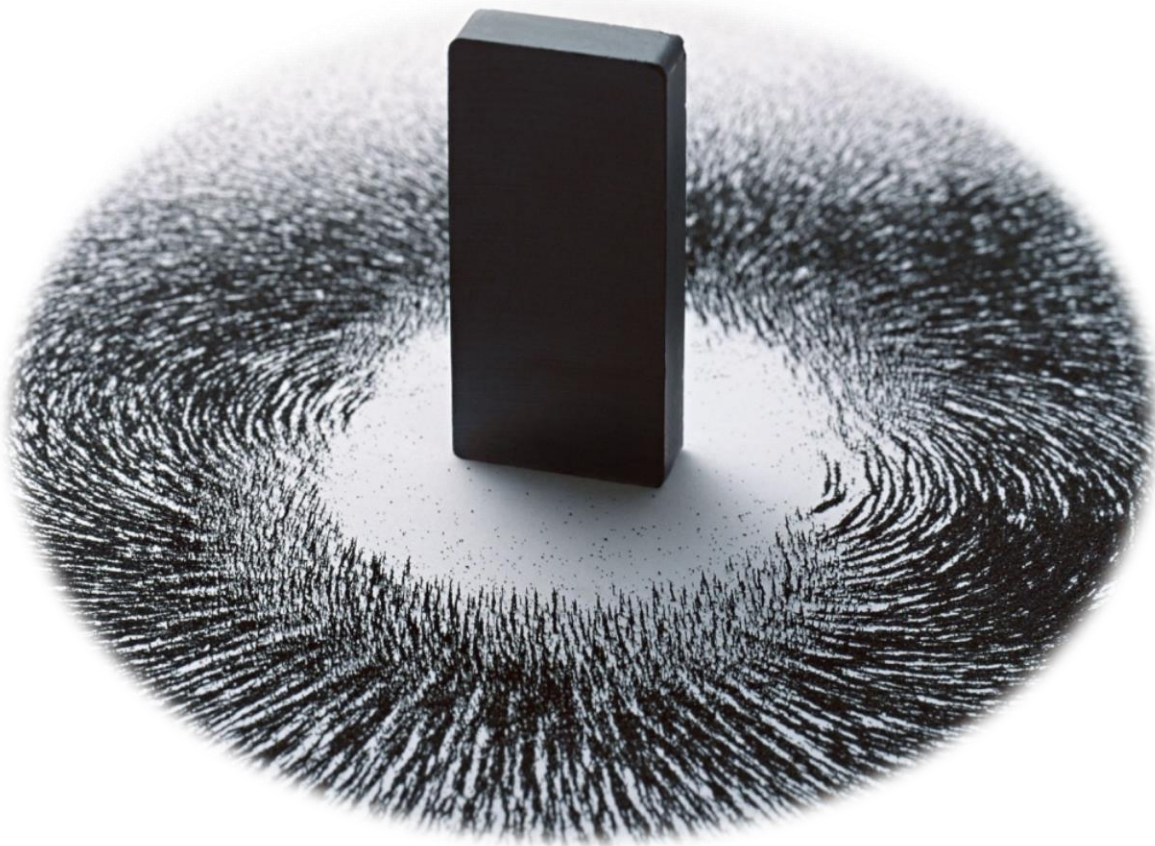
Вследствие дальнейшего изучения магнетита, человечество было заинтересовано явлением магнетизма. После бума исследований в электрике и открытия явления электромагнетизма – за исследования взялись с новой силой



Основные свойства магнетита

Основным свойством магнетита является способность притягивать железо, даже при истирании в порошок магнетит не теряет этого свойства и всё равно притягивается к железу.

Твёрдость магнетита по шкале Мооса составляет 6 единиц. По цвету магнетитовый порошок чёрный. Кристаллы же железно-чёрные, иногда с синевой. Хотя магнетит и плавится при температуре 1591 градус Цельсия, но сам по себе магнетит довольно хрупкий. Магнитные свойства магнетита пропадают при нагревании до отметки в 700 градусов Цельсия. Магнетит плотный, инертный и не токсичный. У магнетита плохая электропроводность и сам по себе магнетит является полупроводником.



Анализ патентных источников информации о доступных способах получения магнетита

Наиболее распространенным способом получения магнетита, описанном в доступных источниках информации, является осаждение солей Fe^{2+} и Fe^{3+} аммиачной водой в различных вариациях. Недостатками этих методов является большой расход аммиака высокой концентрации, что требует особых условий безопасности, т.к. данное химическое соединение относится к 4 классу опасности веществ удушающего и нейротропного действия.

Известен способ получения магнетита с развитой поверхностью (описание изобретения к патенту RU 2461519, МПК C01G 49/08, заявлено 16.03.2009, опубликовано 27.09.2010), включающий применение солей FeCl_2 и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, отличающийся тем, что для получения солей железа задействуют карбонильное железо, при этом $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ образуется при введении 50-60 мл 3% раствора H_2O_2 . Над раствором FeCl_2 формируют защитную пленку толуола, после чего смесь растворов FeCl_2 и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ осаждают, полученным при смешивании 1 л 25% раствора NH_3 и 8 л дистиллированной воды.

К недостаткам описанного способа относятся применение большого объема аммиачного раствора для осаждения солей железа и необходимость в создании пленки из толуола над раствором соли хлорида железа (II) для предотвращения от окисления кислородом воздуха.

Известен магнетит в форме наночастиц (описание изобретения к патенту RU 2558882, МПК C01G 49/08, A61K 33/26, A61K 41/00, A61K 49/06, B82B 1/00, B82Y 5/00 заявлено 15.12.2010, опубликовано 10.08.2015), включающий стадию, образования наночастиц в многоатомном спирте, который является растворителем, полученным из $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ или $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$, для металлического железа и солей Fe^{3+} , растворимых в упомянутых многоатомных спиртах, с температурой реакции 130-200 °С, при использовании минеральной кислоты как катализатора и воды в молярном соотношении в 1,5-5 раз большим, чем число молей применяемой соли Fe^{3+} . Соль железа (III) применяют в реакционной смеси в виде раствора в многоатомном спирте, при этом ее вводят в реакционную смесь порционно или с постоянной скоростью для того, чтобы температура реакционной смеси не изменялась во время процесса.

Недостатком данного способа получения магнетита является сложность и длительность процесса с необходимостью устройства системы продувки азотом, а так же применение в качестве растворителей многоатомных спиртов, а в частности диэтиленгликоля, который отличаются относительно высокой стоимостью.

Таким образом, в ходе выполненного патентного анализа не найдено экологичных и безопасных способов получения магнетита.

Получение магнетита при помощи осаждения двух- и трехвалентного хлоридов железа гидроксидом натрия

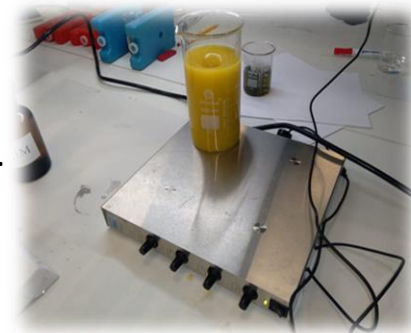
В качестве реактивов для получения магнетита были использованы хлорид железа II (FeCl_2) и хлорид железа III (FeCl_3). Т.к. хлорид железа III наиболее распространен в качестве стандартного реактива, при комплектации химических лабораторий, в ходе проведения научно-исследовательской работы возникла необходимость в получении оксида железа II. Поэтому на первом этапе научно-исследовательской работы был проведен синтез оксида железа II методом отжига оксалата железа, с получением промежуточного пирофорного железа, и дальнейшей его обработки соляной кислотой для образования хлорида железа II (FeCl_2).

Реактивами для синтеза пирофорного железа послужили сульфат железа (FeSO_4) и оксалат натрия ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), которые в результате реакции обмена образуют оксалат железа (FeC_2O_4) и сульфат натрия (Na_2SO_4).



Полученный оксалат железа (FeC_2O_4), фильтровали при помощи фильтровальной бумаги, после чего сушили при температуре 90 °С. Далее оксалат железа разлагали методом отжига в стеклянной пробирке $\text{FeC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe} + 2\text{CO}_2$

После отжига пирофорное железо обрабатывали концентрированной соляной кислотой (HCl) с образованием хлорида железа II (FeCl_2).

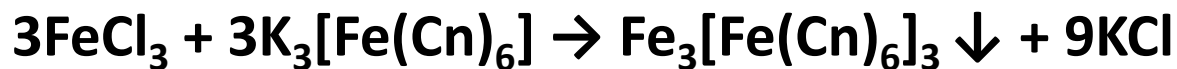


Полученный хлорида железа II (FeCl_2) выпаривали и промывали дистиллированной водой для удаления остатков кислоты, не вступившей в реакцию

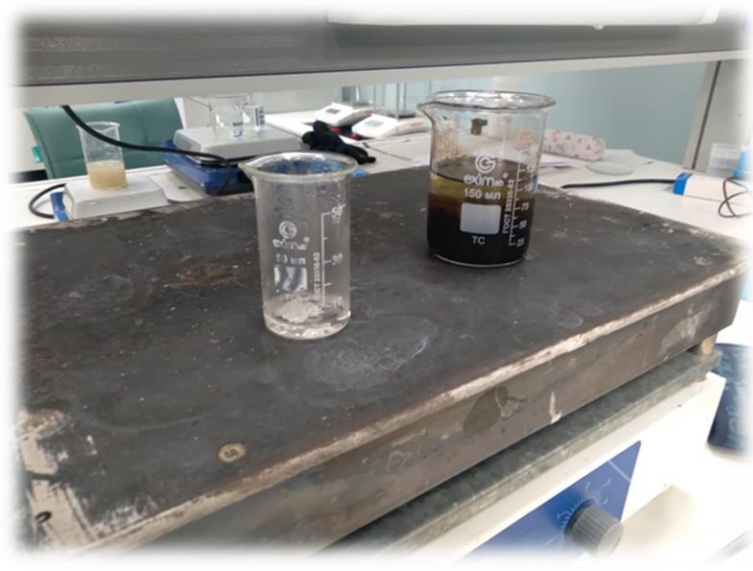
Для определения чистоты реактива проводили качественную реакцию на присутствие хлорида железа II (FeCl_2) при помощи добавления в раствор железосинеродистого калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красная кровяная соль). В результате наблюдали выпадение синего осадка турнбулевой сини



Присутствие в растворе хлорида железа III (FeCl_3) красной кровяной соли ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) приводило к выпадению осадка красного. Различные цвета осадков свидетельствуют об образовании железа разной валентности.



Магнетит получали путем осаждения оксидов железа II и III насыщенным щелочным раствором едкого натрия (NaOH). После чего осадок фильтровали и промывали от остатков щелочного раствора.



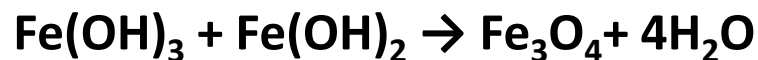
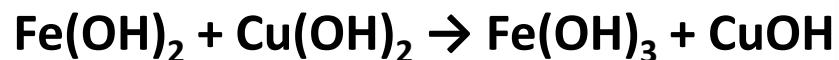
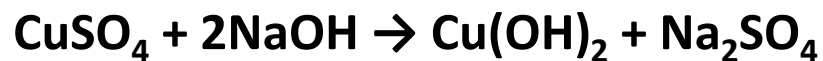
Получение магнетита методом осаждения соли двухвалентного железа гидроксидом щелочного металла

В настоящее время для изготовления магнетита наиболее распространен метод осаждения солей железа раствором аммиака.

Аммиак относится к группе веществ нейротропного и удушающего действия. Он способен вызвать отёк лёгких, а так же тяжёлое поражение нервной системы. Пары аммиака раздражают кожные покровы, а так же слизистые оболочки органов дыхания и зрения.

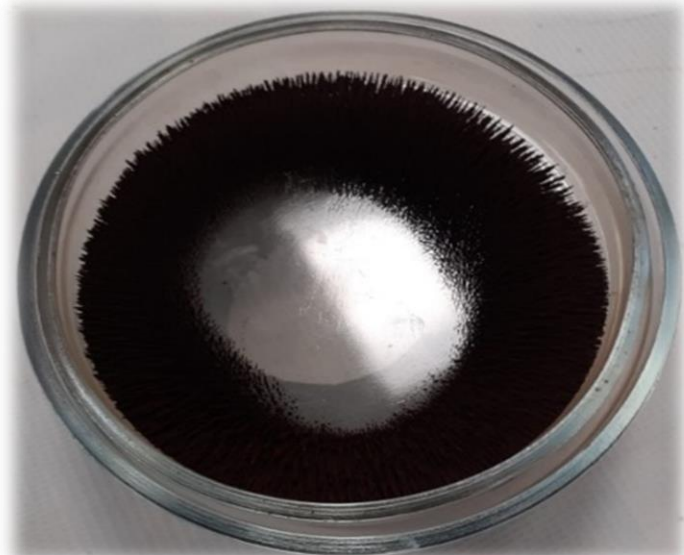
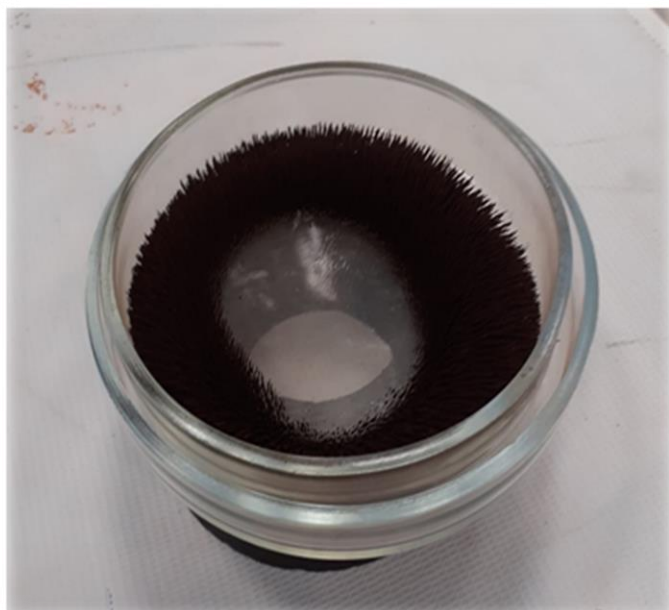
Техническая задача, положенная в основу разработанного метода, состоит в простоте и невысокой трудоемкости процесса получения магнетита при применении в качестве осадителей относительно безопасных гидроксидов щелочных металлов.

Поставленная задача решается тем, что в качестве осадителей соли двухвалентного железа применяется гидроксид щелочного металла. При этом в процессе химической реакции части образовавшегося гидроксида железа (II) с окислителем формируется гидроксид железа (III), которые в результате взаимодействия переходят в форму магнетита.



В качестве исходной соли железа (II) использовали гептагидрат сернокислого железа, который растворяли в дистиллированной воде (раствор 1). После чего готовили раствор 2, включающий осадитель – гидроксид щелочного металла и окислитель гидроксида железа (II), в качестве которого применяли пентагидрат соли меди.

Оба раствора смешивали в течение 2 минут. В ходе реакции гидроксида щелочного металла и сернокислого железа образовывался нерастворимый осадок гидроксида железа (II) и растворимая соль щелочного металла. В свою очередь часть гидроксида железа (II) окислялась гидроксидом меди (II), полученным реакцией обмена пентагидрата соли меди и гидроксида щелочного металла, до гидроксида железа (III) с формированием коллоидных частиц магнетита, после чего сразу же вводилось небольшое количество 0,1М раствора аммиака для отделения ионов меди, которые необходимо удалять в короткие сроки вследствие предотвращения дальнейшего окисления продуктов реакции. Далее магнетит промывался дистиллированной водой с одновременным намагничиванием для ускоренного осаждения и сушился при температуре 80 °С, после чего полученный продукт пригоден к использованию).



В работе выполнен расчет необходимого количества исходных реактивов, который реализован исходя из начальной массы гептагидрата сернокислого железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в количестве 34,5 г.

Для определения массы компонентов химической реакции применяли уравнение

где m – масса навески вещества, г;

M – молярная масса вещества, г/моль;

C – концентрация раствора, моль/дм³;

V – объем раствора, дм³.

$$m = M \cdot C \cdot V$$

При этом, концентрация раствора FeSO_4 объемом 0,5 дм³, при молярной массе $M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 278,0146$ г/моль составит

Из уравнения реакции известно, что для образования 1 моля $\text{Fe}(\text{OH})_2$ необходимо 1 моль FeSO_4 и 2 моля NaOH . Как известно молярная масса гидроксида натрия равна $M(\text{NaOH}) = 39,997$ г/моль. Его вес, необходимый для протекания реакции, определяли методом составления пропорций

$$\begin{array}{l} 278,0146 \text{ г/моль} - 79,994 \text{ г/моль} \\ 32,5 \text{ г} - x \text{ г;} \end{array}$$

$$m(\text{NaOH}) = 9,3513 \text{ г.}$$

Зная молярную массу гидроксида железа $M(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 89,86$ г/моль устанавливали вес его выхода из уравнения реакции

$$\begin{array}{l} 278,0146 \text{ г/моль} - 89,86 \text{ г/моль} \\ 32,5 \text{ г} - x \text{ г;} \end{array}$$

$$x = 10,5111 \text{ г.}$$

По уравнению 2.9 следует, что при получении $\text{Fe}(\text{OH})_3$ требуется 1 моль $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и 1 моль $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Массу гидроксида меди для реакции с 10,5111 г гидроксида железа (II) определяли на основе количества молей, образовавшегося в уравнении реакции, $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

$$\begin{aligned} 1 \text{ моль } \text{Fe}(\text{OH})_2 &= 89,86 \text{ г} \\ x \text{ моль } \text{Fe}(\text{OH})_2 &= 10,5111 \text{ г;} \end{aligned}$$

$$x = 0,1170 \text{ моль.}$$

Таким образом, для выполнения условий уравнения реакции необходимо 0,1170 моль $\text{Cu}(\text{OH})_2$, масса которого составила

$$\begin{aligned} 0,1172 \text{ моль } \text{Cu}(\text{OH})_2 &= x \text{ г} \\ 1 \text{ моль } \text{Cu}(\text{OH})_2 &= 97,561 \text{ г;} \end{aligned}$$

$$x = 11,4341 \text{ г.}$$

Гидроксид меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ образовывался в ходе уравнения реакции взаимодействия. При этом из 1 моля CuSO_4 получали 1 моль $\text{Cu}(\text{OH})_2$, соответственно в условиях образования 0,1172 моль гидроксида меди понадобится такое же количество молей сульфата, откуда масса CuSO_4 , которая необходима в условиях уравнения реакции, будет равна

$$\begin{aligned} 0,1172 \text{ моль } \text{CuSO}_4 &= x \text{ г} \\ 1 \text{ моль } \text{CuSO}_4 &= 159,609 \text{ г;} \end{aligned}$$

$$x = 18,7062 \text{ г}$$

В пересчете на кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ получали массу $m = 29,2631 \text{ г}$. Массу гидроксида натрия, в 2 раза большую из условий уравнения реакции, вычисляли следующим образом

$$\begin{aligned} 0,2344 \text{ моль } \text{NaOH} &= x \text{ г} \\ 1 \text{ моль } \text{NaOH} &= 39,997 \text{ г;} \end{aligned}$$

$$x = 9,3753 \text{ г.}$$

Для изготовления магнетита Fe_3O_4 понадобится 2 моля $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и 1 моль $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (уравнение 2.10), т.е. общее количество гидроксида железа (II) в системе уравнений реакций должно быть равным 3 моля, 2 из которых нужно окислить до гидроксида железа (III).

В ходе вычислений установлено, что образуется 0,1170 молей $\text{Fe}(\text{OH})_2$, при этом для выполнения уравнения реакции понадобится 0,078 моль, следовательно, чтобы удовлетворить условия системы уравнений реакций гидроксид меди в должен составлять так же 0,078 моль, откуда масса $\text{Cu}(\text{OH})_2$ будет равна

$$\begin{aligned} 0,078 \text{ моль } \text{Cu}(\text{OH})_2 &= x \text{ г} \\ 1 \text{ моль } \text{Cu}(\text{OH})_2 &= 97,561 \text{ г}; \end{aligned}$$

$$x = 7,6098 \text{ г.}$$

Выполнив пересчет для CuSO_4 получили

$$\begin{aligned} 0,078 \text{ моль } \text{CuSO}_4 &= x \text{ г} \\ 1 \text{ моль } \text{CuSO}_4 &= 159,609 \text{ г}; \\ x &= 12,4495 \text{ г.} \end{aligned}$$

Для кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ x будет равен 19,4754 г.

Масса гидроксида натрия в соответствии с уравнением реакции выводилась из пропорции

$$\begin{aligned} 159,609 \text{ г/моль} &= 79,994 \text{ г/моль} \\ 12,4495 \text{ г} &= x \text{ г}; \end{aligned}$$

$$x = 6,2395 \text{ г.}$$

Как известно, магнетит обладает высокими сорбционными свойствами по отношению к ионам меди, а их отделение обычными методами промывания осадка трудновыполнимо, поэтому дынный вопрос решался путем введения в раствор на последнем этапе небольшого количества слабого водного раствора аммиак .

Изготовление магнитоактивного строительного материала на основе магнетита

В качестве строительного материала, модифицируемого полученным магнетитом выбран строительный гипс марки Г16, который применим в качестве штукатурного декоративного покрытия, а так же средства беспроводной передачи энергии. Помимо прочего, известны высокие радиационно защитные свойства магнетитовых материалов, которые могут применяться как изоляционный компонент биологической защиты атомных электростанций и предприятий по переработке изотопов.

Подбор состава модифицированного материала выполняли в соответствии с ГОСТ 23789 методом определения стандартной консистенции гипсового теста. Для этого в предварительно очищенную и высушенную чашу, вливали воду, после чего в нее всыпали 300 г гипсового вяжущего в течение 5 с и перемешивали ручной мешалкой 30 с. Отсчет времени перемешивания вели от начала взаимодействия гипсового вяжущего с водой. Полученную массу переносили в металлический цилиндр, установленный в центре стекла, а излишки теста удаляли при помощи металлической линейки. Затем через 45 с, от момента начала взаимодействия гипсового вяжущего и воды, или через 15 с после завершения процесса перемешивания, цилиндр поднимали и измеряли диаметр расплыва испытуемого материала в двух перпендикулярных направлениях. За окончательный результат принимали среднее арифметическое значение измерений. Диаметр расплыва гипсового теста должен соответствовать (180 ± 5) мм.

Установлено, что оптимальное количество магнетита необходимое для получения магнитоактивного материала составляет 10 % от его массы гипсового вяжущего вещества. Данное соотношение исходных компонентов позволяет изготавливать штукатурные составы с высокими магнитными свойствами.

Выполненные испытания по определению стандартной консистенции гипсового теста показали, что водопотребность материала контрольного состава имеет значение 42 %, в то время как для смеси, модифицированной магнетитом необходимо 60 %, т.е. в 1.4 раза больше. Повышенная водопотребность гипсово-магнетитовой смеси предположительно обуславливается высокой удельной поверхностью применяемого магнетита.



Образец магнитоактивного материала на основе гипсового вяжущего



Инструментарий для определения стандартной консистенции гипсового теста

Заключение

В литературном анализе, проведенном по теме научно-исследовательской работы, рассмотрены история открытия и основные свойства магнетита. В ходе выполненного патентного анализа не найдено экологических и безопасных способов получения магнетита.

Реализован метод получения магнетита при помощи осаждения двух- и трехвалентного хлоридов железа гидроксидом натрия. Хлорид железа (II) изготовлен способом отжига оксалата железа, разложенного отжигом до пиррофорного железа, и дальнейшей его обработкой соляной кислотой. Выполнены качественные реакции для определения двух и трехвалентного железа в присутствии железосинеродистого калия и гексацианоферрата (III) калия с выпадением турнбулевой сини, свидетельствующей о наличии Fe^{2+} и красного осадка $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{Cn})_6]_3 - \text{Fe}^{3+}$. Путем осаждения оксидов железа II и III из растворов хлоридов разной валентности насыщенным щелочным раствором едкого натрия (NaOH) синтезирован магнетит:

Разработан метод получения магнетита способом осаждения соли двухвалентного железа гидроксидом щелочного металла, который отличается простотой и невысокой трудоемкостью процесса при применении в качестве осадителей относительно безопасных реактивов. При этом в процессе химической реакции части образовавшегося гидроксида железа (II) с окислителем формируется гидроксид железа (III), которые в результате взаимодействия переходят в форму магнетита. Произведен расчет точных массовых соотношений исходных компонентов, необходимых для химического синтеза магнетита. Подготовлены примеры выполнения методики для анализа повторяемости результатов эксперимента.

Изготовлен опытный образец магнитоактивного материала на основе гипсового вяжущего, модифицированного синтезированным магнетитом. В соответствии с методикой ГОСТ 23789 определена стандартная консистенция гипсового теста совместно с магнетитом при его концентрации 10 % от массы вяжущего. Установлена повышенная водопотребность состава в количестве 60 %, что обусловлено высокой удельной поверхностью Fe_2O_3 .

Предложено применение полученного материала в декоративных, радиационнозащитных и энергосберегающих целях.

Таким образом все цели и задачи научно-исследовательской работы выполнены в полном объеме.