

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej i Procesowej

Aleksandra Konratowska

*„Otrzymywanie, właściwości i zastosowanie wybranych tlenków
i hydroksytlenków żelaza”*

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem
dr hab. inż. Aleksandra Przepiery, prof. ZUT

Szczecin 2010

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że przedkładana praca doktorska kończąca studia doktorskie napisana została samodzielnie. Oznacza to, że przy pisaniu pracy poza niezbędnymi konsultacjami nie korzystałam z pomocy innych osób, a w szczególności nie zlecałam opracowania rozprawy lub jej części innym osobom, ani nie odpisywałam tej rozprawy od innych osób.

Jednocześnie przyjmuję do wiadomości, że gdyby powyższe oświadczenie okazało się nieprawdziwe, decyzja o wydaniu mi dyplomu zostanie cofnięta.

.....

Podziękowania

Chciałabym serdecznie podziękować Panu promotorowi profesorowi Aleksandrowi Przepierce, Pani doktor Krystynie Przepierce oraz Panu doktorowi Maciejowi Jabłońskiemu za przekazaną wiedzę oraz cenne wskazówki.

Paniom technik Halinie Wieczorek oraz Bogusławie Woźniak za wiele praktycznych rad i niezwykle miłą atmosferę w pracy.

Wszystkim bliskim, rodzicom i przyjaciołom za wsparcie oraz nieustającą motywację.

Spis treści

	Wstęp	1
	Cel pracy	2
	Streszczenie	3
I	Część literaturowa	4
1.	Budowa i właściwości tlenków i hydroksytlenków żelaza.....	4
2.	Metody otrzymywania tlenków i hydroksytlenków żelaza.....	6
2.1.	Metoda zol – żel.....	6
2.2.	Metoda hydrotermiczna.....	9
2.3.	Spiekanie.....	11
2.4.	Obróbka mechaniczna.....	11
2.5.	Metoda z wykorzystaniem mikrofal.....	12
2.6.	Spalanie błyskawiczne.....	13
2.7.	Metoda membranowa.....	13
2.8.	Piroliza polimerowa.....	15
2.9.	Strącanie.....	16
3.	Zastosowanie tlenków i hydroksytlenków (II).....	18
3.1.	Pigmenty.....	18
3.2.	Elektronika i technika.....	20
3.3.	Katalizatory.....	20
3.4.	Adsorpcja.....	20
4.	Stosowane metody instrumentalne.....	21
II	Część eksperymentalna	22
1.	Charakterystyka odpadowego siedmiowodnego siarczanu żelaza (II).....	22
1.1.	Metoda analityczna – miareczkowanie dichromianem potasu.....	24
1.2.	Analiza metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF).....	25
2.	Metoda strąceniowa, główne substraty, etapy, schemat aparatury.....	25
3.	Szybkość procesu utleniania strącającego.....	28
3.2.	Wyznaczenie równania szybkości reakcji oraz stałej szybkości dla reakcji strącania hydroksytlenków oraz tlenków żelaza (III).....	29
3.2.1.	Kinetyka strącania lepidokrokitu γ -FeOOH. Przykład szybkości strącania hydroksytlenku żelaza.....	30
3.2.2.	Kinetyka strącania getytu domieszkowanego jonami glinu α -Fe _(1-x) Al _x OOH... ..	33
3.2.3.	Kinetyka strącania ferrytów.....	35
3.2.3.1.	Kinetyka strącania ferrytu żelazowego – magnetytu Fe ₂ O ₃ ·FeO. Wpływ zmiennych parametrów prowadzonego procesu na przebieg kinetyki strącania.....	35
3.2.3.2.	Kinetyka strącania ferrytów: żelazowo – niklowego Fe ₂ O ₃ ·NiO oraz żelazowo – kobaltowego Fe ₂ O ₃ ·CoO. Wpływ wprowadzenia obcego jonu (Ni ²⁺ lub Co ²⁺) oraz jego stężenia na szybkość reakcji strącania.....	36
3.2.3.3.	Kinetyka strącania ferrytu: żelazowo – magnezowego Fe ₂ O ₃ ·MgO. Przykład strącania ferrytu właściwego.....	38
3.2.3.4.	Kinetyka strącania ferrytu: żelazowo – manganowego Fe ₂ O ₃ ·MnO oraz tlenku mieszanego o strukturze bixbytu (Fe _{1-x} Mn _x) ₂ O ₃ . Wpływ pH środowiska prowadzonego procesu na różnorodność otrzymywanych związków wykazujących własności magnetyczne.....	38
4.	Analiza instrumentalna hydroksytlenków i tlenków żelaza: getyt, lepidokrokit, hematyt.....	40
4.1.	Analiza instrumentalna hydroksytlenku – lepidokrokitu γ -FeOOH.....	40

4.2.	Analiza instrumentalna hydroksytlenku – getytu α -FeOOH oraz getytu domieszkowanego jonami glinu Al^{3+}	42
4.3.	Zastosowanie hydroksytlenków i tlenków żelaza – getyt, lepidokrokit, hematyt.....	48
5.	Analiza instrumentalna ferrytów.....	50
5.1.	Analiza instrumentalna magnetytu $FeFe_2O_4$	50
5.2.	Analiza instrumentalna ferrytów: $CoFe_2O_4$ i $NiFe_2O_4$	53
5.3.	Analiza instrumentalna ferrytu właściwego $MgFe_2O_4$	56
5.4.	Analiza instrumentalna $MnFe_2O_4$ i $(Fe_{1-x}Mn_x)_2O_3$	58
5.5.	Wykorzystanie ferrytów $CoFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ oraz tlenku mieszanego $(Fe_{0,6}Mn_{0,4})_2O_3$ w reakcji katalitycznej 1-butanolu.....	66
	Podsumowanie	66
6.	Dodatki – opis metod instrumentalnych.....	67
6.1.	Spektroskopia.....	67
6.1.1.	Spektroskopia w ultrafiolecie i świetle widzialnym UV-VIS (Ultraviolet and Visible Spectroscopy).....	67
6.1.2.	Spektroskopia w podczerwieni, spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fourier'a - IR, FTIR (Infrared Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy).....	68
6.2.	Analiza termiczna: termograwimetria – TG (Thermal Gravimetry), Termograwimetria różniczkowa - DTG (Differential Thermal Gravimetry)...	69
6.3.	Dyfraktometria rentgenowska - XRD (X-Ray diffraction).....	72
6.4.	Fluorescencja Rentgenowska - XRF (X-Ray Fluorescence) z dyspersją długości fali.....	74
6.5.	Wyznaczanie izotermy adsorpcji metodą BET.....	75
6.6.	Skaningowa mikroskopia elektronowa - SEM (Scanning Electron Microscope).....	76
6.7.	Badanie magnetyzmu.....	77
6.8.	Badanie starzenia.....	78
7.	Zestawienie tabel i rysunków.....	80
8.	Wykaz cytowanego piśmiennictwa.....	115

Wstęp

W niniejszej pracy opisano warunki otrzymywania tlenków i hydroksytlenków żelaza (III) metodą strącania utleniającego. Omówiono szybkości przebiegów procesów, a także przeanalizowano wpływ parametrów: stężenia wejściowego substratów, temperatury, pH środowiska oraz natężenia przepływu powietrza na ostateczną postać fizyko-chemiczną związków.

Analizy produktów przeprowadzono posługując się metodami analitycznymi oraz instrumentalnymi. Dyfraktometria rentgenowska, jako główna metoda służyła identyfikacji związków bezpośrednio po strąceniu lub kalcynacji. Dopelnienie XRD stanowiła w niektórych przypadkach spektrofotometria w podczerwieni z transformacją Fouriera, FTIR.

Grupę barwnych tlenków i hydroksytlenków żelaza (III) poddano procesowi przyspieszonego starzenia w celu określenia ich możliwego zastosowania jako pigmentów, natomiast wybrane związki z grupy ferrytów przebadano pod względem właściwości magnetycznych oraz katalitycznych.

Jako surowiec do wytwarzania tlenków i hydroksytlenków żelaza wykorzystano odpadowy siarczan żelaza (II), który powstaje w procesie wytwarzania bieli tytanowej (ditlenku tytanu). Zakłady Chemiczne Police SA są jedynym w kraju producentem ditlenku tytanu. Rocznie w Zakładach produkuje się ponad 40 tys. ton bieli tytanowej. Jako surowiec tytanowy stosowany jest ilmenit norweski o zawartości 45% TiO_2 i ok. 30% tlenku żelaza Fe_2O_3 . W technologii siarczanowej produkcji ditlenku tytanu jako produkt uboczny otrzymuje się uwodniony siarczan żelaza (II), którego ilość wynosi rocznie ok. 100 tys. ton. Na trzech składowiskach w obrębie Zakładów Chemicznych Police SA zostało do tej pory zgromadzonych ponad 1,5 mln ton uwodnionego FeSO_4 , nazywanego potocznie „solą zieloną”.

Wykorzystanie w ten sposób siarczanu żelaza (II) jest najlepszym przykładem na to, jak efektywnie można zagospodarować odpad produkcyjny. Po wejściu Polski do UE stało się to niezwykle istotne. Nowe dyrektywy Parlamentu Europejskiego zakładają tzw. pięciostopniową hierarchię przetwarzania odpadów w tym – ponowne ich wykorzystanie. Co więcej do roku 2020 odpady produkcyjne muszą być zagospodarowane w 70%, niespełnienie tego wymogu będzie wiązało się z nałożeniem na daną firmę kar pieniężnych. Należy również zaznaczyć, iż omówione procesy otrzymywania tlenków i hydroksytlenków żelaza z siarczanu żelaza (II) są nietoksyczne i bezodpadowe.

Przekładając wyniki laboratoryjne na skalę makro, zakłada się, że rocznie można wytworzyć od 3-5 tys. ton pigmentów żelazowych. W celu otrzymania tej ilości tlenków i hydroksytlenków żelaza wykorzysta się od 15-25 tys. ton odpadowego siarczanu żelaza(II).

W ostatnich latach tlenki i hydroksytlenki znajdują coraz szersze zastosowanie w nanotechnologii. Nanocząstki tlenku żelaza (III) stosuje się m. in. w medycynie w walce z rakiem, nanorurki zaś wykorzystuje się w biotechnologii a także elektronicznie.

Cel pracy

Celem pracy jest otrzymywanie tlenków i hydroksytlenków żelaza, przebadanie ich właściwości, a także określenie ich najszerszego zastosowania w przemyśle. Związki te otrzymywane są na kilka sposobów m.in. przez strącanie i współstrącanie z roztworu, metodami wykorzystującymi wysokie ciśnienie i temperaturę (autoklawy), bezpośrednio z fazy stałej, poprzez obróbkę termiczną, a także przy użyciu związków organicznych w reakcjach typu: zol-żel. Jedną z bardziej powszechnych i tanich metod jest metoda utleniania strącającego z wodnego roztworu soli żelaza (II), która została zastosowana w pracy badawczej.

W pracy doktorskiej skupiono się na dobraniu odpowiednich parametrów procesu, w wyniku którego powstają tlenki żelaza takie jak: hematyt (Fe_2O_3), magnetyt (Fe_3O_4) oraz hydroksytlenki żelaza: getyt ($\alpha\text{-FeOOH}$), lepidokrokit ($\gamma\text{-FeOOH}$). Wszystkie te związki otrzymuje się w postaci barwnych proszków, które idealnie nadają się do wykorzystania jako pigmenty do farb akrylowych, alkilowych czy chlorokauczkowych, wyrobów ceramicznych oraz budowlanych ze względu na ich nietoksyczność i wytrzymałość na warunki atmosferyczne: silne promieniowanie UV oraz wilgoć. Intensywność barwy tlenków i hydroksytlenków można modyfikować, wprowadzając do związku podstawowego obcy jon. W pracy badawczej skupiono się na pierwiastku bloku p układu okresowego: glinie, ze względu na jego amorficzne tlenki i hydroksytlenki.

Inną ważną własnością, szczególnie mieszanych tlenków żelaza i innych metali, ogólnie nazywanych ferrytami, jest magnetyzm. Za cel postawiono sobie otrzymanie w warunkach laboratoryjnych (temperatura nie przekraczająca 80°C , ciśnienie standardowe) następujących prekursorów: NiFe_2O_4 , MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$, które poddane kalcynacji w temperaturze nie przekraczającej temperatury Curie, ulegają krystalizacji w odpowiedni związek.

Istotnym problemem w otrzymywaniu powyższych związków jest ich czystość oraz krystaliczność. Należy tak kierować procesem, aby finalny produkt stanowił jedną fazę (co może potwierdzić analiza instrumentalna – dyfraktometria rentgenowska). Ważny jest zatem dobór parametrów reakcji utleniania strącającego: stężenia reagujących ze sobą substratów, temperatura procesu, natężenie przepływu powietrza, dobór czynnika strącającego, a także temperatura suszenia.

Przeprowadzone badania miały również na celu przetestowanie możliwości zastosowanie ferrytów żelazowych jako katalizatorów w reakcjach odwodornienia alkoholi pierwszorzędowych.

Streszczenie

Niniejsza praca składa się z dwóch części: literaturowej oraz eksperymentalnej. W pierwszej z nich dokonano przeglądu literatury. Omówiono podstawowe metody otrzymywania tlenków i hydroksytlenków żelaza (III): metodę zol-żel, hydrotermiczną, membranową, z wykorzystaniem mikrofal, spiekanie, obróbkę mechaniczną, spalanie błyskawiczne, pirolizę polimerową oraz strącanie z roztworu. Dodatkowo opisano zastosowanie tlenków i hydroksytlenków żelaza (III) jako pigmenty, katalizatory oraz adsorbenty. Ponadto przedstawiono wykorzystane w pracy metody służące identyfikacji otrzymanych produktów. Analizy dokonano posługując się metodami analitycznymi oraz instrumentalnymi. Dyfrakcja rentgenowska, jako główna metoda służyła identyfikacji związków bezpośrednio po strąceniu lub kalcynacji. Dopełnieniem XRD stanowiła w niektórych przypadkach spektrofotometria w podczerwieni z transformacją Fouriera. Grupę barwnych tlenków i hydroksytlenków żelaza (III) poddano procesowi przyspieszonego starzenia w celu określenia ich możliwego zastosowania jako pigmentów. Wybrane związki z grupy ferrytów przebadano pod względem właściwości magnetycznych oraz katalitycznych.

W części eksperymentalnej opisano warunki otrzymywania tlenków i hydroksytlenków żelaza (III) metodą strącania utleniającego. Omówiono szybkości przebiegów procesów, a także przeanalizowano wpływ parametrów: stężenia wejściowego substratów, temperaturę, pH środowiska oraz natężenie przepływu powietrza na ostateczną postać fizykochemiczną związków. Przeanalizowano kinetykę strącania poszczególnych związków, wyznaczono równania oraz stałe szybkości odpowiednich reakcji. Lepidokrokit γ -FeOOH rozpatrywano pod względem zmiennego stężenia wejściowego FeSO_4 oraz natężenia przepływu powietrza, getyt domieszkowany jonami Al^{3+} dodatkowo analizowano dla zmiennych wartości temperatur. Ferryt $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ badano tylko dla różnych temperatur i natężeń przepływu powietrza, natomiast tlenki mieszane: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$ oraz $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ dla różniących się stężeń wejściowych, odpowiednio: CoSO_4 , NiSO_4 , MgSO_4 . Kinetykę procesu powstawania $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}$ oraz $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_3$ analizowano dla zmiennych wartości pH.

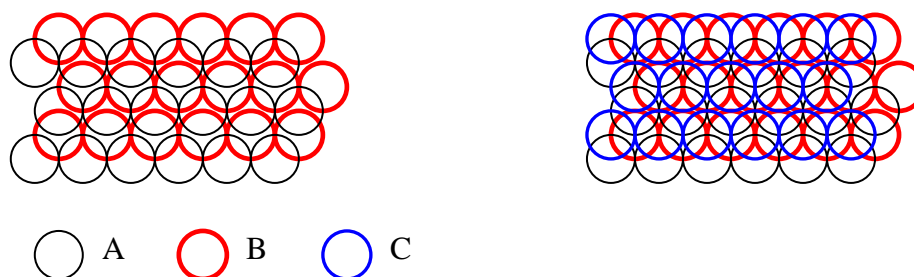
Praca zawiera również szeroki komentarz dotyczący wyników analizy instrumentalnej wszystkich otrzymanych związków.

Dodatkowo opisano zastosowanie ferrytów: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}$ i $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_3$ jako katalizatorów reakcji katalitycznej 1-butanolu.

I CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. Budowa i właściwości tlenków i hydroksytlenków żelaza

Podstawową jednostką strukturalną sieci kryształu jest komórka elementarna. Dla tlenków i hydroksytlenków żelaza stanowi ją oktaedr, określony przez węzły sieci. Atom żelaza otoczony jest przez sześć jonów tlenu (tlenki żelaza) bądź zarówno przez jony tlenu jak i grupy hydroksylowe w hydroksytlenkach. W przypadku getytu oraz hematytu aniony tworzą tzw. heksagonalne gęsto upakowane struktury hcp (hexagonal close packed), Rys. 1 a. Lepidokrokit i maghemit mają strukturę ccp – regularną gęsto upakowaną (cubic close packed), Rys. 1 b. [1]



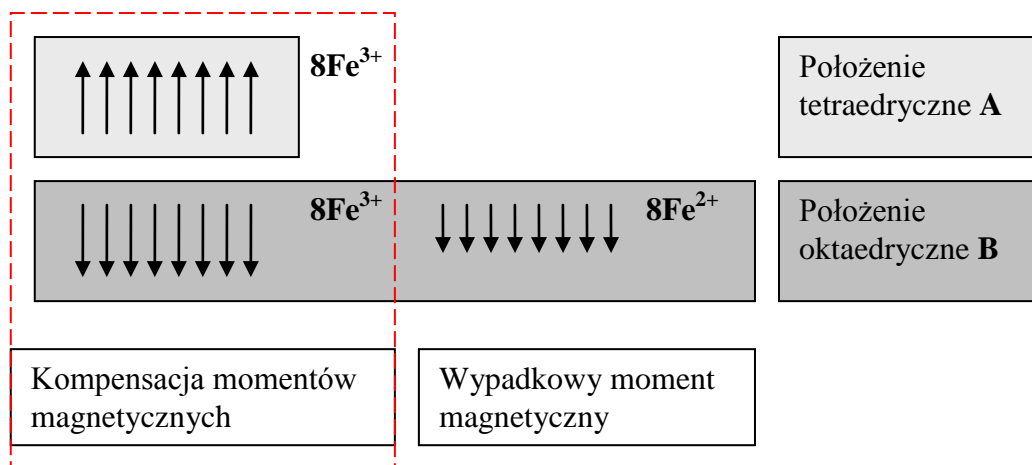
Rys. 1 a. Uporządkowanie hcp – ABABAB Rys. 1 b. Uporządkowanie ccp - ABCABC

Aby odróżnić te dwie struktury przed wzorem wprowadzono odpowiednie oznaczenia: dla hcp – α , a dla ccp – γ , stąd: α – FeOOH (getyt) bądź γ -FeOOH (lepidokrokit). Oktaedry hydroksytlenków żelaza można zapisać jako $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$, z tym że tylko połowa z nich jest wypełniona przez jony żelaza trójwartościowego. W tlenkach, których przedstawicielem jest hematyt α - Fe_2O_3 tworzące strukturę oktaedry FeO_6 są obsadzone w $2/3$ przez jony żelaza (III). W maghemicie z kolei $5/6$ dostępnych luk jest wypełnionych przez jony Fe^{3+} , pozostają niezapełnione luki, tzw. wakancje [2].

Odmianą strukturę posiada magnetyt, który jest przedstawicielem ferrytów. W związkach tych jony metali występują na dwóch różnych stopniach utlenienia, w magnetycie FeFe_2O_4 stosunek żelaza (III) do żelaza (II) wynosi 2:1. W strukturze spinelu jony tlenkowe tworzą sieć regularną. Pomiedzy anionami O^{2-} występują dwa rodzaje luk: tetraedryczna oraz oktaedryczna. Połowa kationów żelaza (III) znajduje się w luce pierwszego rodzaju, reszta z nich, razem z atomami żelaza (II), w lukach oktaedrycznych [3]. Rozmieszczenie to jest charakterystyczne dla spinelu odwróconego, którego nazwa pochodzi od struktury kamienia szlachetnego o składzie MgAl_2O_3 – zwanego spinelem.

Ze specyficznej struktury ferrytów wynikają ich właściwości magnetyczne. Ferrimagnetyzm występuje w kryształach zbudowanych z nie równoważących się namagnesowanych podsieci. Brak kompensacji momentów magnetycznych wynika z ich niejednakowej liczby, albo z odmiennych własności jonów podsieci. Rozważając komórkę elementarną magnetytu

zawierającą 56 atomów: 32 atomy tlenu, 8 atomów żelaza dwuwartościowego oraz 16 trójwartościowego (Rys. 2), zauważono, iż momenty magnetyczne żelaza trójwartościowego występującego w dwóch uporządkowanych, różnych podsięciach kompensują się, a o wypadkowym momencie magnetycznym tlenku $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ decydują jedynie jony żelaza (II) występujące w lukach oktaedrycznych [2].



Rys. 2 Schemat położenia A i B jonów żelaza (II) i (III) w magnetycie oraz układ momentów magnetycznych.

Oprócz własności ferrimagnetycznych, tlenki żelaza mogą wykazywać właściwości ferromagnetyczne. Przykładem może być hematyt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ferromagnetyk jest substancją wytwarzającą swoje własne pole magnetyczne, wynikające ze spontanicznego namagnesowania bądź równoległego ustawienia spinów. Atomy takiego związku mają tendencję do ustawiania się zgodnie z polem magnetycznym atomów sąsiadujących. Tak powstają domeny, które jako odrębna część, nie muszą przyjmować tego samego zwrotu, co sprawia, iż ferromagnetyk jako substancja nie może być magnesem. Dopiero po przyłożeniu zewnętrznego pola, wszystkie domeny posiadają ten sam kierunek, dzięki czemu ferromagnetyk staje się magnesem, który może przewyższać siłę pola magnesu pierwotnego. Każdy ferromagnetyk po poddaniu działaniu pola zewnętrznego posiada tzw. namagnesowanie trwałe, jednak nie jest ono absolutne. Przy podwyższeniu temperatury, atomy związku zaczynają drgać coraz intensywniej, gdy układ osiągnie charakterystyczną wartość tzw. temperatury Curie, siły utrzymujące uporządkowane atomy w domenach są zbyt małe, zaczynają ponownie wykonywać ruchy chaotycznie, nie zachowując już wspólnego kierunku. Następuje zjawisko rozmagnesowania, a substancję taką określa się mianem paramagnetyku.

Przeciwieństwem ferromagnetyku jest antyferromagnetyk. Przedstawicielami antyferromagnetyków wśród omawianej grupy związków są hydroksytlenki żelaza. Substancje te posiadają spiny ułożone przeciwnie do siebie i nie wykazują spontanicznej magnetyzacji, bowiem moment magnetyczny całej sieci jest równy zeru [4].

Pozostałe ważniejsze właściwości tlenków i hydroksytlenków żelaza przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości charakteryzujące tlenki i hydroksytlenki żelaza [5]:

związek	Getyt α - FeOOH	Lepidokrokit γ - FeOOH	Hematyt α - Fe ₂ O ₃	Magnetyt Fe ₂ O ₃ ·FeO
barwa	jansożółta - ciemnożółta	rubinowoczerwona - żółtoczerwona	krwistoczerwona	czarna - ciemnobrunatna
Gęstość [g/cm ³]	4,0 – 4,4	3,8 – 4,0	5,0 – 5,5	4,9 – 5,2
Właściwości magnetyczne	antyferromagnetyk	antyferromagnetyk	ferromagnetyk lub antyferromagnetyk	ferrimagnetyk
Układ krystalograficzny	rombowy	rombowy	trygonalny	regularny

2. Metody otrzymywania tlenków i hydroksytlenków żelaza (III)

Tlenki i hydroksytlenki żelaza można otrzymywać różnymi metodami. Poniżej omówiono najważniejsze spośród nich.

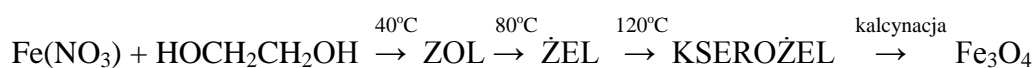
2.1. Metoda zol – żel

Metoda ta składa się z trzech podstawowych etapów. Pierwszym z nich jest połączenie, co najmniej dwóch substratów w formie ciekłej i zestalenie ich wybranymi związkami organicznymi, w ten sposób otrzymuje się tzw. zol. Drugim etapem tej metody jest wysuszenie najczęściej w temperaturze 50°C zoli do postaci żelu. Etap kończący to powstanie kserożeli, które są wynikiem całkowitego wysuszenia żelu. Tak otrzymana substancja stała jest najczęściej poddawana rozkładowi termicznemu. Jeśli w reagentach obecne są metale z grupy przejściowej lub ziem rzadkich, należy zastosować zmodyfikowaną metodę Pechiniego. Pozwala ona zatrzymać niekorzystne przesuwanie się hydrolizy w kierunku produktów niezdysonowanych [6]. W tym celu zostają wprowadzone dwa związki organiczne: pierwszy z nich jest czynnikiem chelatującym kationy metali, drugi natomiast inicjuje reakcję poliestryfikacji. W rezultacie powstają związki kompleksowe połączone ze sobą wiązaniami. Podczas wspomnianego powyżej wygrzewania żelu, związki organiczne ulegają pirolizie, dzięki czemu otrzymany produkt nie posiada zanieczyszczeń. Główną cechą metody jest kontrola stechiometryczna prowadzonego procesu, a także krótki czas reakcji przy niskich temperaturach, do wad zalicza się aglomerację cząsteczek danego produktu.

Metoda zol – żel pozwala uzyskać tlenki żelaza w postaci nanocząstek, które posiadają inne właściwości fizykochemiczne niż te otrzymywane metodami strąceniowymi. Cząstki

mają małe średnice oraz posiadają dużą powierzchnię właściwą. Autorzy publikacji [7] opisują metodę zol-żel, która miała na celu uzyskanie ferrytu żelazowo-niklowego NiFe_2O_4 . Jako czynnik chelatujący użyto w tym przypadku kwas poliakrylowy (PAA), który w porównaniu z najczęściej wykorzystywanym kwasem cytrynowym posiada więcej grup karboksylowych, które przyczyniają się do chelatowania zwiększonej ilości różnych kationów metali. Oprócz podstawowej własności PAA zauważono, że istotne jest jego stężenie. Im było ono większe tym obecność innych faz niż NiFe_2O_4 stawała się minimalna. Dodatkowym efektem było zmniejszenie rozmiaru cząstek i stopnia ich aglomeracji. Ważny jest również fakt, iż kalcynację żelu prowadzi się w temperaturze 400°C , to znaczy, że jest ona o ponad połowę niższa niż w przypadku ferrytów otrzymywanych typową metodą strąceniową.

Czynnikiem chelatującym równie często wykorzystywanym jest glikol etylenowy, posiadający dwie grupy hydroksylowe. W artykule [8] został opisany proces otrzymywania magnetytu, którego główne etapy są następujące:



Oprócz tego, znaczną część pracy obejmuje poddawanie magnetytu działaniu wysokich temperatur w atmosferach o różnym składzie. Powszechnie wiadomo, iż w obecności tlenu w temperaturze 300°C Fe_3O_4 przekształca się w maghemit, a ten z kolei w 500°C w hematyt. Autorzy otrzymali żelazo α -Fe kalcynując magnetyt w 900°C , stosując próżnię.

Podobne wnioski wyciągnęli autorzy pracy [9]. Metodą zol - żel w obecności monohydratu kwasu cytrynowego jako czynnika chelatującego, otrzymali amorficzny magnetyt, który również poddano kalcynacji w kilku temperaturach. Już w 250°C otrzymano Fe_3O_4 , natomiast w 400°C hematyt α - Fe_2O_3 . Oba związki posiadały budowę krystaliczną.

W publikacji Huanga i Chena [10] wykazano, iż wpływ na wielkość krystalitów, ma wprowadzenie dodatkowo do fazy zolu kwasu HCl. Autorzy otrzymywali ferryt żelazowo-kobaltowy, a jako chelatu użyto w tym przypadku tetraetyloortokrzemianu (TEOS). Kwas nieorganiczny jest promotorem hydrolizy krzemianu, w ten sposób roztwór jest bogaty w jony hydroksylowe, które kompleksują jony kobaltu. Zastosowany krzemian spełnia także rolę matrycy, w której zostają rozproszone nanocząstki CoFe_2O_4 , niepodlegające aglomeracji.

Do tego samego celu autorzy publikacji [11] stosują TEOS. Opisując metodę otrzymania nanocząstek magnetytu w dużej mierze skupiają się na obróbce wstępnej, która ma istotne znaczenie dla uzyskania cząstek o tej samej morfologii. Dlatego też badają wpływ rodzaju zastosowanego alkoholu jako rozpuszczalnika. Otrzymany magnetyt umieszczono w roztworze danego alkoholu, a następnie małymi porcjami dodawano tetraetyloortokrzemian. W reakcji wykorzystano metanol, etanol, izopropanol i propanol. Okazało się, iż im związki

wykazywały większą polarność tym cząstki uzyskanego produktu cechowała duża nieregularność kształtu. Metanol, który wykazuje najlepszą polarność nie spełnił do końca swojej roli, ze względu na zbyt szybką hydrolizę TEOS w wyniku której, na powierzchni magnetytu zamiast cienkiej powierzchni krzemianu powstawały zgrubienia - klastery. Do dalszych badań wybrano etanol, którego zachowanie zależało również od stosunku objętościowego: $C_2H_5OH : H_2O$. Najlepsze wyniki uzyskano wówczas, gdy stosunek ten mieścił się w granicach 2÷4. Poza tym przedziałem cząstki z powodu zbyt dużej ilości alkoholu lub wody źle rozpraszały się, co powodowało aglomerację cząstek.

W wielu rozwijających się dziedzinach nauki jak np. mikrobiologia duże znaczenie odgrywają nanowłókna. Najlepiej poznane do tej pory są organiczne polimery. W artykule [12] zostały połączone dwie dobrze poznane metody: zol – żel i przedzenie elektrostatyczne. Jako substrat do wytworzenia nanowłókien hematytu posłużył wodny roztwór cytrynianu żelaza. Po wstępnej obróbce zol o lepkości 4-5 Pa·s został wprowadzony do maszyny przedziałniczej, wyposażonej w wąską tuleję wykonaną ze stali nierdzewnej, składającej się z rurki zewnętrznej, w której znajdował się cytrynian żelaza w postaci zolu oraz rurki wewnętrznej ze specjalnym olejem. Obie ciecze transportowano w kierunku dyszy, połączonej ze źródłem prądu o wysokim napięciu. Powstałe w ten sposób włókna zostały oczyszczone przez moczenie w cykloheksanie, suszone w temperaturze pokojowej przez 12 godzin, a następnie kalcynowane w temperaturze 600°C. Ich średnica zewnętrzna wahała się w granicach 0,5-5 μm , grubość ścianki wynosiła od 200-800 nm, a długość nie przekraczała 20 cm. Otrzymany hematyt można przekształcić w nanowłókna maghemitu $\gamma-Fe_2O_3$ i żelaza $\alpha-Fe$. Pierwszy z nich otrzymuje się poprzez kalcynację $\alpha-Fe_2O_3$ w piecu płomieniowym w 340°C. Redukująca atmosfera wodoru przekształca go do magnetytu Fe_3O_4 , z którego w temperaturze 240°C w obecności tlenu powstaje $\gamma-Fe_2O_3$. Przepływ wodoru o temperaturze 400°C powoduje przejście hematytu w żelazo $\alpha-Fe$; aby nie uległo ono utlenieniu oziębia się je do 25°C strumieniem azotu.

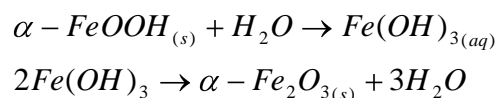
Podobnie w pracy [13] opisano metodę uzyskiwania nanowłókien ferrytu żelazowo-manganowego. W tym przypadku do żelu, w którego skład wchodził azotan żelaza (III), azotan manganu oraz kwas cytrynowy, dodano w końcowej fazie roztwór PVAC – polioctan winylu. Mieszaninę umieszczono w plastikowej strzykawce, zakończonej kapilarą o średnicy 0,5 mm, na której przymocowano anodę. Katodę umieszczono na metalowym kolektorze w odległości 18 cm od przeciwnej elektrody. Roztwór polimeru wydostawał się z szybkością 1 ml/h, powstające włókna nawijano na obracający się bęben, a następnie poddano kalcynacji w trzech temperaturach: 400, 600 i 800 °C. Podczas wygrzewania w temperaturze 400°C następuje rozkład polioctanu winylu, jednak struktura pozostaje silnie amorficzna. Dopiero w 800 °C nanowłókna $MnFe_2O_4$ o średnicy 160-200 nm posiadały strukturę krystaliczną.

2.2. Metoda hydrotermiczna

Procesy hydrotermiczne polegają na przekształceniu fazowym jednej substancji w drugą pod wpływem temperatury.

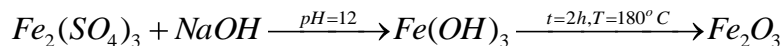
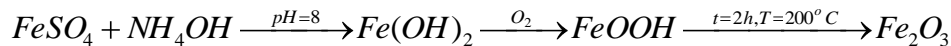
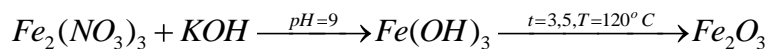
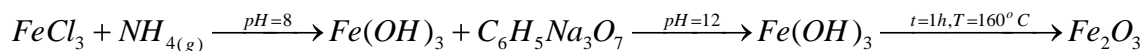
Metoda hydrotermiczna niskotemperaturowa została omówiona m.in. w artykule [14]. W celu uzyskania $MnFe_2O_4$ zmieszano sole żelaza (II) i manganu w stosunku objętościowym 2:1, następnie dodawano jako środek chelatujący trójetanoloaminę (TEA) oraz jako reagent strącający NaOH, całość przeniesiono do autoklawu i utrzymywano w temperaturze 120°C oraz 180°C przez 12 godzin. Po tym czasie produkt wysuszono w 50°C. Związek TEA nie tylko łączy żelazo i mangan w stabilny kompleks, ale także zapobiega tworzeniu się produktów pośrednich takich jak $Fe(OH)_2$ oraz $Mn(OH)_2$. Ponadto powstawanie wiązań pomiędzy jonami Fe^{3+} oraz Mn^{2+} redukuje szybkość tworzenia się tych jonów w stanie wolnym w roztworze, a to z kolei wpływa na właściwy wzrost zarodków $MnFe_2O_4$. Metoda ta pozwoliła na otrzymanie krystalicznego produktu o budowie oktaedru, każda ze ścianek zbliżona była do trójkąta równobocznego o średnicy 1µm i nie wykazywała defektów powierzchniowych.

Zdecydowanie większa część prac opisujących metodę hydrotermiczną podejmuje problematykę otrzymywania tlenku żelaza – hematytu. Wykazano [15], że temperatura przekształcenia fazowego jest bliska 200 °C dla przemiany $\alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. W pracy [16] opisano przejście hydroksytlenku żelaza (III) w tlenek żelaza (III) w obecności tlenku krzemu. Zawieszinę krystalicznego getytu $\alpha\text{-FeOOH}$ oraz amorficznego SiO_2 umieszczono w autoklawie o pojemności 2 litrów zaopatrzonym w mieszadło. Całość utrzymywano w zakresie temperatur 130 – 300 °C i pod ciśnieniem podnoszonym stopniowo od 1 atm do 50 atm przez okres 10 godzin. Badanie XRD otrzymanej w ten sposób próby dowiodło, iż w temperaturze 260 °C otrzymano czystą fazę hematytu, a obecny tlenek krzemu jest inhibitorem reakcji dehydratacji. Jest to w dużej mierze potwierdzenie eksperymentów opisywanych przez Cornella [17]. Ponadto, wyniki analizy TEM sygnalizują, iż reakcja przebiegająca w autoklawie jest raczej procesem rekrytalizacji z roztworu aniżeli przejściem fazowym getytu w hematyt. Świadczy o tym zmiana budowy krystalitów z igiełkowych (getyt) w wielościany (hematyt). Prawdopodobną reakcję można zapisać następująco:



W późniejszych latach aspekt morfologiczny hematytu podjęli autorzy pracy [18]. Przeprowadzili serię eksperymentów z wykorzystaniem metody hydrotermicznej. Jako surowca w każdym przypadku użyto wodnego roztworu soli żelaza (III) lub żelaza (II). Po doprowadzeniu czynnika strącającego i uzyskaniu półproduktów, całość przeniesiono do

autoklawu i utrzymywano przez okres kilkunastu godzin w zadanej temperaturze. Procesy te schematycznie przedstawiono poniżej.



We wszystkich przypadkach otrzymano czysty hematyt dobrze wykrystalizowany. Jednakże warunki prowadzonego procesu: pH, temperatura, czynnik strącający oraz substraty wyraźnie wpływają na morfologię cząstek, a także ich własności fizykochemiczne. W trzech pierwszych przypadkach gęstość oraz powierzchnia właściwa są zbliżone i wynoszą odpowiednio: 4,9 – 4,7 g/cm³ i 18 – 25 m²/g. Hematyt otrzymany pierwszym sposobem ma cząstki o kształcie igiełkowatym, drugim sposobem tworzy płytki, a trzeci sposób daje cząstki sferyczne. Związek α -Fe₂O₃ uzyskany metodą czwartą i piątą posiada jedynie podobną wartość gęstości: 3,1 – 3,55 g/cm³. Powierzchnia właściwa jest dość mała w porównaniu z poprzednimi i waha się w granicach 2,3 – 3,4 g/cm³ dla hematytu otrzymanego w przemianie fazowej getytu oraz 1,1 – 1,3 g/cm³ dla hematytu powstałego w wyniku termicznej przemiany wodorotlenku żelaza (III). Produkt końcowy otrzymany w autoklawie metodą czwartą tworzy cząstki o kształcie płytek, a ostatnią - wielościanny.

Większość dotychczasowych prac dotyczy otrzymywania tlenków, hydroksytlenków oraz ferrytów, których średnica cząstek nie przekracza 40 nm. Związki te były z reguły otrzymywane w obecności hydrofobowych rozpuszczalników organicznych, które mogą ograniczać zastosowanie ferrytów w biomedycynie szczególnie w szeroko pojętej metodzie „in vitro”. Dlatego też istotne jest pozyskiwanie ferrytów o charakterze hydrofilowym. W artykule [19] opisano metodę solwotermiczną otrzymywania ferrytów. W tym celu użyto roztwory soli danych metali, które rozpuszczono w glikolu etylenowym. Jako czynnika chelatującego dodano glikolu polietylowego, który jest środkiem powierzchniowo czynnym i w dużej mierze zapobiega aglomeracji powstających cząstek ferrytu. Strącanie z roztworu zapoczątkowało dodanie octanu sodu. Dwunastogodzinna reakcja przebiegała w szczelnie zamkniętym teflonowym autoklawie, w którym panowała temperatura 200°C. Analiza instrumentalna tak otrzymanych związków dowiodła, że produkty są dobrze wykrystalizowanymi ferrytami o sferycznym kształcie cząstek, których średnica mieści się w granicach 300÷800 nm.

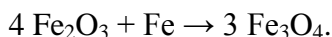
2.3. Spiekanie

Jest to metoda pozwalająca na otrzymywanie tzw. miękkich ferrytów w postaci nanokryształów. W publikacji [20] omówiono proces wytwarzania ferrytu żelazowo – manganowego metodą mechanicznego aktywowania i następnie spiekania, który składał się z dwóch etapów. Pierwszy polegał na wielogodzinnym mieleniu suchych proszków bogatych w żelazo, mangan i tlen. Eksperyment dotyczył dwóch prób:

- a) $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2 \text{Fe}_2\text{O}_3$ mielenie trwało 50 godzin w atmosferze powietrza;
- b) $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2 \text{Fe}_2\text{O}_3$ mielenie trwało od 5 do 112 godzin w atmosferze argonu;

Tak otrzymane proszki, zostały uformowane do postaci krążka o średnicy 5 mm. Drugim etapem było spiekanie, które odbywało się w próżni lub atmosferze powietrza w zakresie temperatur 700 – 900°C. Mielenie mieszaniny hematytu oraz tlenku manganu (III) trwające ponad dwie doby oraz poddanie jej działaniu temperatury 700°C, powodowało powstanie mieszaniny Fe_2O_3 oraz nowej fazy - bixbytu ($\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}$) $_2\text{O}_3$, gdzie $x = 0,4 - 0,5$. Wysoka temperatura oraz obecność tlenu spowodowała, iż nastąpiło jedynie przegrupowanie części jonów Fe^{3+} i utworzenie wiązań między manganem a żelazem. W przypadku drugim mielenie odbywało się w atmosferze obojętnej. Zauważono, iż wraz z wydłużeniem czasu procesu, zanika faza hematytu i pojawia się prekursor ferrytu MnFe_2O_4 . Związek ten, aby nie uległ utlenieniu i jednocześnie stał się bardziej krystaliczny poddano kalcynacji próżniowej w temperaturze 700°C.

W podobny sposób otrzymywany był magnetyt przez autorów publikacji [21] z tą różnicą, iż młyn kulowy mógł pracować w zakresie ciśnień 1 – 10 bar. W aparaturze mielono dwa materiały sypkie: żelazo oraz hematyt Fe_2O_3 , które zmieszano w ilościach odpowiadających stechiometrii równania:



Temperatura nie przekraczała 50°C, a ciśnienie azotu dostarczanego do układu wynosiło 2 bary. Eliminacja obecności tlenu pozwoliła na uzyskanie czystej fazy Fe_3O_4 , która również ze względu na wysokie ciśnienie panujące w młynie, nie uległa utlenieniu do maghemitu $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

2.4. Obróbka mechaniczna

Powyższa metoda wymagała dostarczenia energii w postaci ciepła do próbki z zewnątrz. Obróbka mechaniczna polegała na intensywnym i często długotrwałym mieszaniu i mieleniu odpowiedniej ilości prekursorów danego związku. Główną zaletą procesu jest łatwość jego kontrolowania oraz duża ilość otrzymanego produktu. Substratem dla obróbki mechanicznej mogą być tlenki lub sole odpowiednich metali. Prekursory takie otrzymuje się dzięki współstrącaniu bądź strącaniu. W artykule [22] do uzyskania prekursora CoFe_2O_4 użyto soli,

azotanów żelaza (III) i kobaltu (II). Wysuszony, amorficzny związek przeniesiono do młyna kulowego, wyposażonego w piętnaście stalowych kulek o średnicy 3-10 mm. Aby obróbka mechaniczna przy pomocy energii drgań kul zachodziła prawidłowo, stosunek masy kul do masy umieszczonego sproszkowanego prekursora powinien wynosić 6 : 1. Mieszanie prowadzono od 5 do 10 godzin. Wydłużenie czasu intensywnego mieszania spowodowało polepszenie krystalizacji i tym samym wzrost rozmiarów cząstek od 6 do 10 nm.

2.5. Metoda z wykorzystaniem mikrofal

Wykorzystanie mikrofal pozwala na błyskawiczne nagrzewanie danego ośrodka, podwyższa prędkość reakcji i tym samym skraca jej czas. Dodatkową zaletą jest fakt, iż w wyniku działania mikrofal produkt posiada wysoką jakość, lepszą w porównaniu do tych samych związków otrzymywanych metodami konwencjonalnymi [23]. Główną wadą metody jest niestabilność temperaturowa, energia mikrofal powoduje wzrost temperatury układu w granicach od 150 – 200 °C. Gradienty temperaturowe mogą powodować tworzenie się cząsteczek o zróżnicowanych rozmiarach. [24]

W pracy [25] omówiono otrzymywanie dwóch ferrytów: żelazowo manganowego oraz żelazowo – kobaltowego. W obu przypadkach substratami były sole żelaza (III) oraz odpowiednio: manganu (II) i kobaltu (II). Jako substancję chelatującą zastosowano glikol etylenowy. Glikol prócz tego, iż jest promotorem powstających nowych wiązań między właściwymi jonami, to również stanowi doskonały absorbent mikrofal. Jest związkiem o wysokiej wartości przewodnictwa i polaryzowalności jonowej.

Tak przygotowany roztwór raptownie po poddaniu działaniu mikrofal, osiągnął punkt wrzenia wynoszący dla glikolu etylenowego 195°C. W takim stanie mieszaninę utrzymywano przez około 10 minut. Następnie całość schłodzono do temperatury otoczenia, odwirowano i wysuszono. Wykorzystując energię mikrofal w krótkim czasie uzyskano dwa ferryty $MnFe_2O_4$ i $CoFe_2O_4$, które krystalizowały w układzie regularnym, a średnica ich ziaren nie przekraczała 10 nm.

Do podobnych wniosków doszli autorzy pracy [26]. W procesie otrzymywania $MgFe_2O_4$ wykorzystali azotany żelaza i magnezu w stosunku wagowym 1:2 oraz KOH jako czynnik strącający i utrzymujący pH środowiska na poziomie 10 jednostek. Roztwory umieścili w teflonowych autoklawach o pojemności 50 ml i poddali działaniu mikrofal podgrzewających układ do temperatury 150 °C. Ciśnienie panujące wewnątrz zbiorników nie przekraczało 3.5 bar. Po 25 minutach otrzymano ferryt żelazowo–magnezowy w postaci nanoczątek o budowie sferycznej, których wielkość wynosiła 3 nm. Badania dowodzą zatem, iż metodą z wykorzystaniem mikrofal możliwe jest otrzymywanie zarówno ferrytów twardych jak i miękkich.

2.6. Spalanie błyskawiczne

Spalania błyskawiczne jest metodą termiczną pozwalającą przy użyciu np. cytrynianu jako prekursora reakcji uzyskać różnorodne ferryty. W pracy [27] autorzy opisują proces otrzymywania $MnFe_2O_4$. Substraty stanowiły sole azotowe: żelaza (III) i manganu (II) zastosowane w stosunku wagowym Fe : Mn = 2:1. Kwas cytrynowy został wykorzystany jako czynnik chelatujący, ze względu na występujące w jego budowie grupy karboksylowe, które łączą się z określonym kationem metalu. W celu przeprowadzenia kompletnej reakcji chelatowania kationów roztwór mieszano w sposób ciągły przez okres 24 godzin. Następnie zamrożono i wysuszono w temperaturze pokojowej, aby całkowicie usunąć lotne związki organiczne. Tak otrzymany prekursor ferrytu poddano ogrzewaniu w piecu muflowym w atmosferze powietrza. Analiza instrumentalna XRD oraz TG wykazały, że w środowisku silnie kwaśnym, obojętnym i alkalicznym uzyskano amorficzny produkt, przy pH = 3 $MnFe_2O_4$ okazał się związkiem dobrze wykrytym. W temperaturze 750°C ferryt posiadał największą średnicę cząstek wynoszącą 17,4 nm. W miarę ogrzewania próbki rozkładowi uległy związki organiczne, a wymiar cząstek zmalał do 12 nm. Natomiast w temperaturze 1150°C nastąpiło rozłożenie związku na tlenek manganu (III) oraz hematyt.

Aby poprawić jakość produktu zastosowano spalanie błyskawiczne ferrytu żelazowo – manganowego w płomieniu butanolu. Rozmiar cząstek wyraźnie wzrósł i wahał się od 17 – 29 nm. Zalety metody spalania w wysokoenergetycznym płomieniu są następujące: związki organiczne zostają rozłożone w czasie formowania się $MnFe_2O_4$, znikoma ilość tlenu w płomieniu zapobiega procesowi utleniania jonów Mn^{2+} , a otrzymany w ten sposób ferryt jest dobrze wykrytym.

2.7. Metoda membranowa

Membrany dzielimy na grubowarstwowe (BLM – bulk liquid membrane), immobilizowane (SLM – supported liquid membrane) oraz ciekłe emulsje (ELM – emulsion liquid membrane). Związki służące do ich otrzymywania to m. in. nafta, dichlorometan, n – oktan. Membrany mogą pracować bez lub z udziałem tzw. przenośnika jonowego bądź obojętnego, który musi posiadać następujące cechy:

- selektywność, odwracalność wiązania, uwalnianie przenoszonej substancji, brak zdolności do koekstrakcji i przenoszenia rozpuszczalnika, dobrą rozpuszczalność w membranie i nierozpuszczalność w roztworze odbierającym i zasilającym.

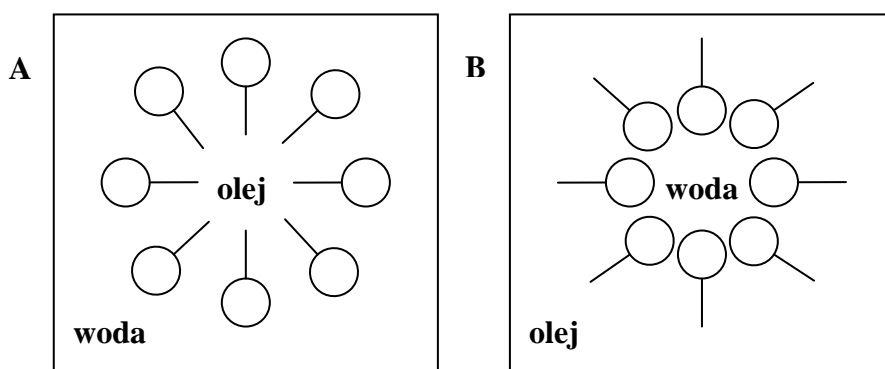
Związki, które są najczęściej wykorzystywane jako przenośnik to: estry koronowe, hydroksyoksymy, związki fosforoorganiczne, aminy.

Najbardziej rozpowszechnioną metodą z tej grupy, służącą do otrzymywania tlenków mieszanych pierwiastków przejściowych jest opracowana przez Li w 1968 roku metoda ELM

zwana również techniką mikroemulsji. Wyróżnia się cztery podstawowe etapy powstawania ciekłych emulsji:

- tworzenie emulsji i jej dyspergowanie w roztworze zasilającym;
- transport membranowy separowanych substancji;
- oddzielanie emulsji;
- rozwarstwienie emulsji na frakcję organiczną oraz roztwór odbierający, tzw. układy: O/W – olej/woda; W/O – woda/olej lub podwójna emulsja W/O/W – woda/olej/woda; [28]

Mikroemulsje powstają w wyniku zmieszania wody, oleju, emulgatora oraz alkoholu. Utworzenie układu wiąże się z obniżeniem napięcia międzyfazowego składników (rzędu 10^{-2} – 10^{-4} mN/m]). Intensywne mieszanie powoduje powstanie klarownego środowiska. Ważnym składnikiem mikroemulsji jest związek powierzchniowo czynny jonowy lub niejonowy. W układach dyspersyjnych nie ma bezpośredniego kontaktu między układami O/W czy W/O. Doprowadzenie odpowiedniej ilości surfaktantu powoduje powstanie struktur sprzyjających pośredniemu kontaktowi warstwy wodnej i olejowej. Jeśli stężenie środka powierzchniowo czynnego przekroczy wartość krytyczną, jego cząstki ulegają aglomeracji. W ten sposób powstają micelle lub micelle odwrócone (Rys. 3). Jeśli rozpuszczalnik, w którym asocjuje surfaktant jest niepolarny, to grupy polarne środka powierzchniowo czynnego będą skierowane do wewnątrz miceli, niepolarne zaś do fazy olejowej. Takie ukierunkowanie grup daje micelle odwrócone – typ W/O. W przypadku rozpuszczalnika polarnego jakim jest np. woda, grupa polarna surfaktantu pozostaje w fazie polarnej, druga z kolei kieruje się do środka miceli, tak powstaje mikroemulsja typu O/W. [29]



Rys 3. Schemat mikroemulsji typu: A – olej – woda (O/W), B – woda – olej (W/O)

Metodę odwróconych miceli wykorzystano [30] do produkcji ferrytu żelazowo – manganowego. Wodny roztwór soli azotowych żelaza i manganu (II) zmieszano z surfaktantem NaDBS (dodecylobenzeno sulfonianem sodu), a następnie dodano go do dużej objętości toluenu. Stosunek roztworu wodnego do toluenu jest istotny ze względu na powstające ostateczne rozmiary nanoczątek ferrytu $MnFe_2O_4$. W celu otrzymania średniego rozmiaru cząstek zastosowano stosunek 1 : 20. Po ok. 6 godzinach intensywnego mieszania

uzyskano klarowny roztwór, który poprzez stopniowe dodawanie NaOH przeszedł w roztwór koloidalny. Roztwór został przemyty, aby pozbyć się toluenu oraz środka powierzchniowo – czynnego. Wysuszony produkt nie posiadał struktury krystalicznej, dopiero dwunasto godzinna kalcynacja w obojętnej atmosferze helu w $T = 350^{\circ}\text{C}$ pozwoliła uzyskać oczekiwane rezultaty. Dzięki zastosowaniu metody mikroemulsji otrzymano nanocząstki MnFe_2O_4 o średnicy 4 – 15 nm.

Wykorzystanie ciekłej membrany, a dokładnie układu W/O/W – woda-olej-woda, pozwoliło autorom pracy [31] na otrzymanie ferrytu żelazowo – kobaltowego. Źródłem metali przejściowych były sole: chlorek żelaza i chlorek kobaltu. Część wodną stanowił kwas szczawiowy, natomiast organiczną nafta z dodatkiem związku D2EPHA (kwasu bis 2-etyloheksylofosforowego), który stanowił nośnik kationów oraz sorbitan jako związek powierzchniowo czynny. Całość wprowadzono do homogenizatora otrzymując początkowo układ W/O, następnie dodano świeżej fazy wodnej (mieszaniny FeCl_2 i CoCl_2) i poddano mieszaniu mieszadłem magnetycznym uzyskując podwójną emulsję W/O/W. Po dwóch godzinach mieszania kationy żelaza i kobaltu zostały wyekstrahowane z zewnętrznej do wewnętrznej fazy wodnej. Aby je całkowicie oddzielić od fazy olejowej, przeprowadzono demulgację, dodając do układu aceton. Powstające cząsteczki ferrytu w części wodnej zostały odwirowane i ponownie przemyte acetonem. Otrzymano prekursor ferrytu, który należało poddać kalcynacji w celu uzyskania dobrze wykrystalizowanego związku.

2.8. Piroliza polimerowa

Piroliza polimerowa posiada wiele cech, które są przydatne w celu wytworzenia nanocząstek ferrytów, przede wszystkim powstały związek jest wysoko homogeniczny i posiada właściwości ferromagnetyczne. Ponadto proces nie jest skomplikowany i nie wymaga dużych nakładów energetycznych. Podstawą metody jest jednorodny rozkład cząstek w matrycy polimerowej, która zmienia rozmiar cząstki a tym samym jej własności fizyko-chemiczne, zapobiega też aglomeracji cząsteczek, z drugiej jednak strony może prowadzić do pasywacji powierzchni właściwej.

Istnieją trzy główne techniki “zatapiania” cząstek w matrycy polimerowej [32]:

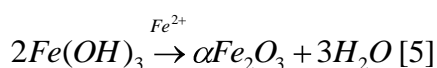
- a) matryca jest zanurzana w roztworze złożonym z jonów odpowiednich metali, które poprzez adsorpcję przechodzą na jej powierzchnię, a następnie dzięki obecności reduktora powstają nanocząstki;
- b) nanocząstki tworzone są poprzez bezpośrednią reakcję polimeryzacji koloidalnych roztworów zawierających jony metali i monomery;
- c) mechaniczne mieszanie rozdrobnionego proszku oraz polimeru.

Autorzy pracy [33] wykorzystują metodę pirolizy polimerowej do otrzymywania CoFe_2O_4 oraz do szeregu innych ferrytów: MeFe_2O_4 , gdzie $\text{Me}=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}$. Nośnikami jonów metali, z których ma być utworzony dany ferryt są uwodnione sole azotowe, w których stosunek głównych pierwiastków wynosi: $1:2 = \text{Me} : \text{Fe}$. Do tak sporządzonego roztworu zostaje wprowadzony monomer – kwas akrylowy oraz niewielka ilość $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ – inicjatora reakcji polimeryzacji. Całość została poddana mieszanemu w temperaturze $70 - 90^\circ\text{C}$, następnie wysuszona w $T=100^\circ\text{C}$ oraz skalcynowana w $T=500^\circ\text{C}$. Poddanie produktu działaniu wysokich temperatur spowodowało poprawienie krystaliczności oraz rozpad poliakrylu do postaci tlenku.

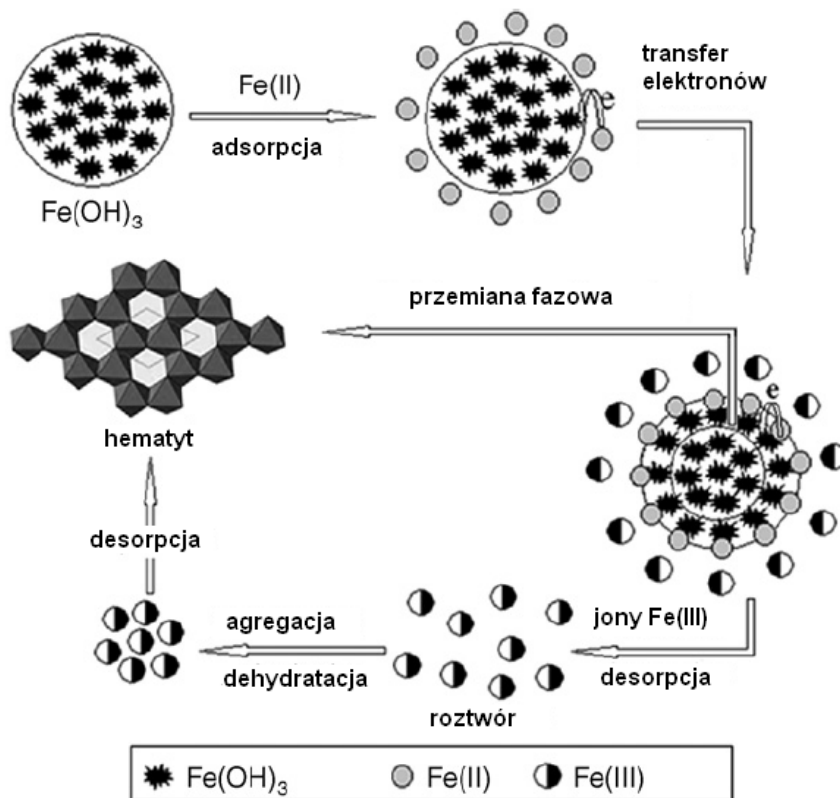
2.9. Strącanie

Metoda strącaniowa jest jak dotąd najprostszym sposobem uzyskiwania tlenków oraz hydroksytlenków żelaza. Zalety metody to m.in. niskie koszty produkcji, krótki czas reakcji, bezodpadowość, powtarzalność, homogeniczność, wysoki stopień przereagowania substratu w produkt.

Otrzymywanie tlenku żelaza hematytu, opisano w pracy [34]. Jako reagenty użyto wodny roztwór chlorku żelaza (III) oraz NaOH jako czynnik strącający i utrzymujący pH na stałym poziomie. Całość mieszano w reaktorze, do którego dodawano stopniowo niewielkie ilości jonów Fe^{2+} , które pełniły funkcję katalizatora. Ich obecność skróciła czas reakcji z 1h do 30 min. Proces prowadzono w atmosferze azotu, aby uniknąć utleniania jonów żelaza (II):



Według autorów obecność jonów żelaza (II) w postaci FeOH^+ pełni dwie funkcje: jest katalizatorem reakcji rozpuszczenia żelaz $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oraz reakcji przekształcenia fazowego wodorotlenku żelaza (III) w hematyt. Mechanizm katalizy w dużym uproszczeniu może być następujący. Jony Fe^{2+} zostają zaadsorbowane na powierzchni $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Kolejnym etapem jest transfer elektronów pomiędzy zaadsorbowanymi jonami FeOH^+ , a jonami Fe^{3+} [35], co powoduje, iż jony Fe^{2+} ulegają utlenieniu do Fe^{3+} . W ten sposób wzrasta stężenie jonów żelaza (II) w roztworze. Równoległe jony żelaza należące do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zostają zredukowane do $\text{Fe}(\text{II})$, które ponownie wymieniają elektrony z kolejną powierzchnią $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Otrzymany jon Fe^{2+} po redukcji tworzy $\text{Fe}(\text{OH})_2$ i jest on inicjatorem przemiany fazowej (Rys. 4).



Rys. 4. Schemat mechanizmu powstawania hematytu w obecności jonów Fe^{2+} jako katalizatora [34]

Analiza instrumentalna XRD i TEM wykazała, iż strącany hematyt jest produktem wykrytym o budowie sferycznej, którego rozmiar cząstki mieścił się w zakresie 60 – 80 nm. Autorzy pracy potwierdzili tezę, iż na rozmiar cząstki wpływa zarówno odczyn środowiska jak i stężenie początkowe jonów żelaza (III). Dodatkowo stwierdzono, że anion soli żelaza (III) wpływa na szybkość reakcji. Jony SO_4^{2-} w porównaniu z Cl^- znacznie wydłużają czas powstawania tlenku żelaza $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Natomiast obecność obcego anionu PO_4^{3-} wpływa na ostateczny kształt cząstki hematytu. Czas potrzebny na reakcję opisaną równaniem [5] to około 20 godzin, po tym okresie powstają cząstki o budowie wrzecionowatej, a nie jak poprzednio sferycznej.

Podobną sytuację zauważono strącając hydroksytlenek żelaza $\gamma\text{-FeOOH}$ w kolumnie barbotażowej [36]. Roztwory wejściowe stanowiły FeCl_2 oraz czynnik strącający NaOH . W czasie trwania reakcji stopniowo dodawano jony PO_4^{3-} w postaci NaH_2PO_4 , które zmniejszyły rozmiar cząstki lepidokrokitu do 0,3 nm. Jony fosforanowe zostały zaadsorbowane na powierzchni hydroksytlenku i tym samym opóźniły jego wzrost. Nowo powstające zarodki nie mogą tworzyć między sobą nowych wiązań, zanim nie zaadsorbują się na ich powierzchni NaH_2PO_4 . Ponadto stężenie jonów fosforanowych bliskie 1 mol/l powoduje powstawanie kulistych cząstek zamiast igielkowatych.

Oprócz jonów fosforanowych wprowadzano do roztworu reakcyjnego związki hydrofilowy – cyklodekstrynę. Artykuł [37] opisuje metodę srąceniową, gdzie oprócz soli: chlorku żelaza (II) i (III) w procesie tworzenia magnetytu, bierze udział wielocukier. Tworzy

on kompleks z Fe_3O_4 w środowisku wodnym i pozostaje w nim po zakończeniu reakcji jako ciało stałe, co powoduje zmniejszenie się rozmiaru cząstki i tym samym zwiększenie właściwości magnetycznych.

Ferryty najczęściej otrzymuje się poprzez współstrącanie. Substratem mogą być czyste składniki bądź rudy metali. W artykule [38] opisano strącanie ferrytu żelazowo – manganowego z rudy manganu, zawierającej 30% jonów żelaza (II) oraz 18% manganu (IV). W tym przypadku rudę należało rozpuścić w kwasie siarkowym, Fe^{2+} utleniono w obecności powietrza do Fe^{3+} . Z kolei zredukowanie Mn^{4+} przeprowadzono za pomocą H_2O_2 . W temperaturze 40°C i $\text{pH} = 10$ uzyskano amorficzny prekursor MnFe_2O_4 , który poddano kalcynacji w $T = 1000^\circ\text{C}$ od 60 do 240 minut. Okazało się, iż wydłużenie czasu nagrzewania próbki nie tylko powoduje jej krystalizację, ale także znaczny wzrost średnicy cząstek ferrytu – do 113 nm. Przeanalizowano również wpływ pH środowiska, w którym współstrącano prekursor MnFe_2O_4 . Kalcynacja w 1000°C w czasie 2h a następnie analiza XRD dowodzi, iż największą średnicę posiadał ferryt, którego amorficzną postać strącono przy $\text{pH} = 12$.

Ferryty można również otrzymywać poprzez wytworzenie piany, jako głównego podłoża - matrycy do reakcji syntezy tlenków mieszanych [39]. W początkowej fazie piana zawiera dużo cieczy, jednakże podnoszona ku górze w kolumnie, na pewnej wysokości większa część płynu pod wpływem siły grawitacji opada w dół. Piana właściwa składa się wówczas z cienkiego filmu cieczy graniczącego z gazem. Strącanie następuje w warstwie lamelarniej spryskiwanej z góry roztworem NaOH . W tym przypadku kompleksowanie jonów metali ma naturę elektrostatyczną, dlatego też przenoszenie jonów w głąb piany jest korzystniejsze dla tych o wyższym ładunku (Fe^{3+}). Aby zapobiec takiej sytuacji wprowadzono środek powierzchniowo czynny (dodecylosiarczan sodu), który zmniejsza barierę elektrostatyczną i pozwala jonom M^{2+} na przedostanie się do wnętrza filmu cieczy.

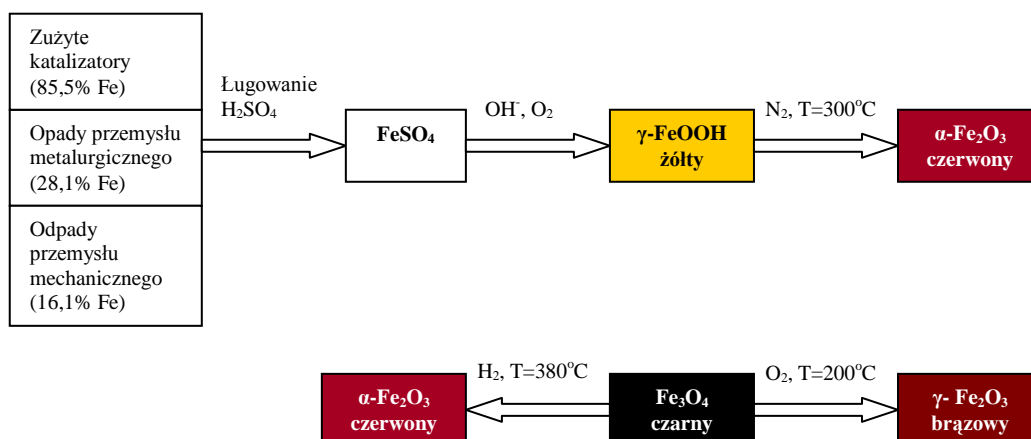
3. Zastosowanie tlenków i hydroksytlenków żelaza (III)

3.1. Pigmenty

Tlenki oraz hydroksytlenki żelaza są na szeroką skalę wykorzystywane przez firmy na całym świecie do produkcji pigmentów – zarówno w postaci sypkich proszków jak i past. Zaletą tych związków jest fakt, iż są one nieorganiczne, dlatego też z powodzeniem mogą być stosowane do farb akrylowych i alkidowych użytku wewnętrznego oraz zewnętrznego. Są w dużej mierze bardziej odporne na działanie środowiska: promieni UV, wilgoci czy grzybów.

W poprzednim rozdziale zostały opisane sposoby otrzymania tlenków i hydroksytlenków żelaza głównie z czystych substratów. Autorzy pracy [40] przedstawiają również krótki schemat wykorzystania odpadów przemysłowych do produkcji pigmentów żelazowych (Rys. 5). Jakość otrzymanych pigmentów określono za pomocą tzw. siły krycia

[g pigmentu/m² pokrywanej powierzchni] oraz liczby olejowej (najmniejsza liczba gramów oleju lnianego potrzebna do wytworzenia jednorodnej pasty ze 100g badanego suchego pigmentu) [41].



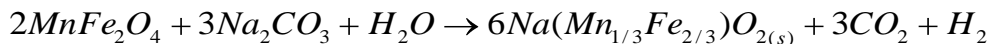
Rys. 5. Schemat wykorzystania odpadów przemysłowych do produkcji pigmentów żelazowych

W dużej mierze na ostateczny kolor pigmentu ma wpływ obecność jonów domieszkujących dany tlenek bądź hydroksytlenek żelaza. Ciemniejsze odcienie uzyskano dla pigmentów pozyskanych z odpadów, w których żelazo stanowiło 28,1 i 16,1%, a oprócz niego dużą część stanowił m.in. mangan czy krzem. Niską liczbę olejową, duży współczynnik krycia oraz “żywe” barwy charakteryzowały produkty otrzymane z przeróbki zużytych katalizatorów.

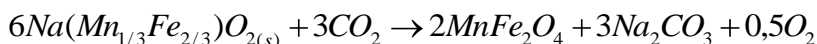
Żółcień żelazowa (getyt) jest uważana przez wiodące marki, jako wzorzec żółcieni, ponadto stosowana jest w specjalistycznych farbách, jako dodatek do cementu, spoiw oraz klejów ze względu na swoją wytrzymałość temperaturową (do 280°C). Czerwień żelazowa (hematyt) jako pigment nadaje się do barwienia wyrobów z tworzyw sztucznych oraz farb stanowiących powłoki kadłubów statków. Magnetyt – czarny pigment, jest stosowany zamiast czerni węglowej do barwienia włókna szklanego, pośrednio w produkcji farb artystycznych oraz tuszów do drukarek atramentowych bądź kserokopiarek. Wszystkie z wymienionych powyżej związków są stosowane również w ceramice – barwienie szkła i emalii oraz w budownictwie, najczęściej do produkcji dachówek, płytek chodnikowych bądź glazurowanych. Obie gałęzie przemysłu poddają odpowiednie substraty działaniu wysokich i zmiennych temperatur, przykładem może tu być obróbka szkła i charakterystyczna dla niej przemiana fazowa ze szklistej w stałą. Dlatego też przy produkcji pigmentów stosuje się odpowiednie matryce, np silikonowe, dzięki którym stają się one stabilne termiczne oraz odporne na działanie czynników chemicznych – jak kwasy nieorganiczne [42].

3.2. Elektronika i technika

Ferryty żelazowe są głównie stosowane w przemyśle elektronicznym do wykonywania elementów dysków twardych, anten, radarów, taśm nagraniowych, transformatorów wysokiej częstotliwości [14, 27, 36]. W dobie rozwoju przemysłu i coraz większej świadomości ekologicznej możliwe jest pozyskiwanie wodoru jako czystego paliwa z $MnFe_2O_4$ w temperaturze 800-900°C: [38,43]



Po zakończonej reakcji substraty mogą być odzyskane w $T = 600^\circ C$ zgodnie z reakcją:



Ferryt manganowy występujący w układzie węgiel aktywny/ $MnFe_2O_4$, dzięki dużej powierzchni właściwej, pojemności elektrycznej oraz odwracalności cykli z powodzeniem jest wykorzystywany do tworzenia kondensatorów elektrochemicznych zwanych superkondensatorami, które ze względu na niski koszt produkcji oraz szerokie spektrum zastosowania (elektrolity słabe i mocne), wypierają tradycyjne oparte na tlenku rutenu [44].

W medycynie natomiast $MnFe_2O_4$ stosowany jest jako środek wzmacniający kontrast podczas badania medycznego - obrazowania rezonansu magnetycznego (ang. MRI – magnetic resonance imaging) [30]. Właściwości magnetyczne ferrytów sprzyjają również: badaniom na odporność czy hipertermii komórek rakowych [45, 46]. W ostatnich latach wykorzystuje się ferryt kobaltowy do wyizolowania genomu DNA [47]

3.3. Katalizatory

Tlenki i hydroksytlenki żelaza są również stosowane jako katalizatory reakcji związków organicznych takich jak np.

- dehydratacji etylobenzenu do styrenu,
- alkiłowanie za pomocą metanolu niektórych hydroksyarenów,

Dodatkowo, aby poprawić aktywność katalityczną m.in tlenków żelaza, strąca się je w obecności jonów innych metali, jak chrom czy cer [48]. Można też w tym celu stosować układy dwóch katalizatorów: $Fe_2O_3/ZnAl_2O_4$, które osobno mają mniejszą wydajność, przykładowo selektywność $ZnAl_2O_4$ dla reakcji metylizacji fenolu wynosi 55%, natomiast z dodatkiem 8% hematytu wydajność wzrasta o 6% [49].

3.4. Adsorbenty

Najbardziej rozpowszechnionym adsorbentem jest węgiel aktywny, przede wszystkim ze względu na dostępność, niski koszt oraz zastosowanie w chemii nieorganicznej jak i organicznej. Odzyskiwanie czystego węgla aktywnego jest nadal niewygodnym procesem,

który jest często długotrwały i nieopłacalny, często po użyciu staje się odpadem produkcyjnym. Aby zapobiec takiej sytuacji, zaczęto produkować takie materiały jak węgiel aktywny/ferryt, co pozwala na zregenerowanie miejsc aktywnych adsorbentu za pomocą prostych metod chemicznych.

Zastosowanie $WA/CuFe_2O_4$ pozwoliło na zaadsorbowanie pierścieniowego kwasu pomarańczowego II (AO7). Obecność cząstek ferrytu miedziowego nie wpływa na adsorpcję. Ilość zaadsorbowanego AO7 jest taka sama, jak na węglu aktywnym. Kombinacja $WA/CuFe_2O_4$ jest istotna podczas regeneracji, która następuje w podwyższonej temperaturze, a ferryt spełnia wówczas rolę katalizatora reakcji termicznego rozkładu kwasu pomarańczowego II [50].

W podobny sposób zachowuje się adsorbent utworzony w wyniku wbudowywania się cząstek maghemitu w mezoporach zeolitu NaY. Ilość zaadsorbowanych jonów takich jak Cu^{2+} , Zn^{2+} jest zbliżona do wartości zaadsorbowanej na czystym zeolicie. Obecność $\gamma-Fe_2O_3$ sprawia, że adsorbent może być regenerowany prostymi metodami magnetycznymi [51].

4. Stosowane metody instrumentalne

Metody dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), spektroskopii w podczerwieni (FTIR) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) opisane w niniejszym rozdziale służą do oceny jakości otrzymanych tlenków i hydroksytlenków żelaza (III) pod względem ich struktury krystalicznej. Analiza za pomocą fluorescencji rentgenowskiej (XRF) pozwala na ocenę ilościową wybranych produktów. Termogravimetria (TG) wyznacza temperatury przejść fazowych wyżej wymienionych związków. Pozostałe narzędzia badawcze takie jak spektroskopia (UV-VIS), wyznaczanie izotermy BET, badanie magnetyzmu oraz starzenia mają na celu określenie użytkowych właściwości tlenków i hydroksytlenków żelaza (III) otrzymanych metodą strącania utleniającego. Bardziej szczegółowe omówienie stosowanych metod instrumentalnych przedstawiono w dodatkach.

II Część eksperymentalna

1. Charakterystyka odpadowego siedmiowodnego siarczanu żelaza (II)

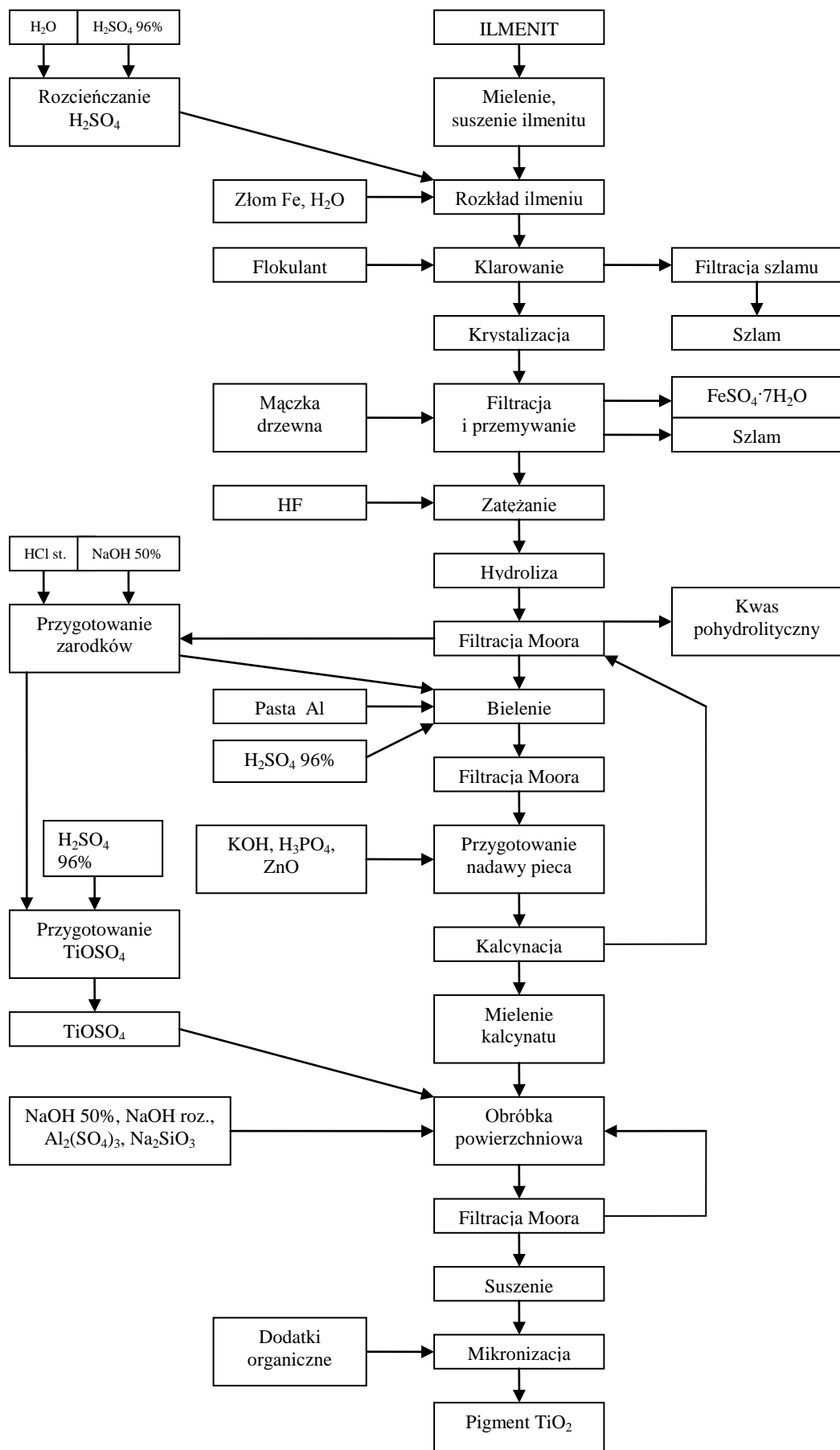
Celem prowadzonych badań była synteza i badanie właściwości strąconych tlenków i hydroksytlenków żelaza (III), a także mieszanych tlenków metali przejściowych – ferrytów, wykorzystując jako surowiec uwodniony siarczan żelaza (II), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, który jest odpadem powstającym w procesie wytwarzania ditlenku tytanu.

Podczas wytwarzania ditlenku tytanu metodą siarczanową z rud ilmenitowych w procesie powstają dwa uciążliwe produkty uboczne: kwas pohydrolityczny oraz uwodniony siarczan żelaza (II). Schemat produkcji bieli tytanowej został przedstawiony na Rys. 11. Na jedną tonę właściwego produktu, którym jest biały pigment – TiO_2 , otrzymuje się średnio 4 tony siarczanu żelaza (II) i 10-12 ton kwasu pohydrolitycznego [52]. Jednym ze sposobów zagospodarowania odpadu produkcyjnego, jakim jest $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ może być otrzymywanie tlenków i hydroksytlenków żelaza (III) oraz ferrytów metali przejściowych [53,53].

Poniżej w tabeli zestawiono właściwości fizykochemiczne siedmiowodnego siarczanu żelaza (II), tak zwanej „soli zielonej” [55].

Tabela 2. Zestawienie właściwości fizykochemicznych siedmiowodnego siarczanu żelaza

wzór chemiczny	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
wygląd zewnętrzny	krystaliczny, jasnozielony proszek z niebieskim odcieniem
zapach	bez zapachu
pH wodnego roztworu o stężeniu 50g/l H_2O	2,0 – 4,0 (w temp. 25°C)
temperatura topnienia	64°C
palność	nie palny
właściwości wybuchowe	nie posiada
gęstość	1,89 g/cm ³ (w temp. 25°C)
gęstość nasypowa	850 kg/m ³
gęstość nasypowa ubita	1040 kg/m ³
rozpuszczalność w H_2O	ok. 400 g/l (w temp. 20°C)
rozkład termiczny	>600°C
zawartość żelaza (II) w przeliczeniu na $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	74,7 – 97,0 %
zawartość żelaza (II) w przeliczeniu na Fe^{2+}	15,0 – 19,5 %



Rys. 11. Schemat blokowy produkcji bieli tytanowej

Sól zielona pochodząca z produkcji bieli tytanowej zawiera wiele zanieczyszczeń. W celu uzyskania czystego $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ należy sól odpadową przekrystalizować. W tym celu przygotowuje się nasycony roztwór FeSO_4 , który w temperaturze 56°C redukuje się za pomocą metalicznego żelaza. Następnie roztwór należy przefiltrować na lejku Schotta, aby usunąć wszelkie nierozpuszczone substancje. Otrzymana ciecz powinna być klarowna o barwie jasnozielonej. Wzrost kryształów przeprowadza się w krystalizatorze w temperaturze otoczenia. Pierwsze kryształy pojawiają się po 3-4 h od ostudzenia roztworu.

Tak otrzymana substancja była wykorzystywana do przygotowywania roztworu wejściowego siarczanu żelaza (II), jako podstawowego substratu wszystkich reakcji. Skład otrzymanej przez przekrystalizowanie soli określono przedstawionymi poniżej metodami.

1.1. Metoda analityczna – miareczkowanie dichromianem potasu

Naważkę – około 35g soli zielonej rozpuszcza się w 150 – 200 ml roztworu 2% H_2SO_4 z dodatkiem 20 ml stężonego kwasu solnego. Całość przenosi się do kolby 500 ml i uzupełnia wodą destylowaną do kreski.

W pierwszej kolejności oznacza się żelazo całkowite, czyli sumę Fe(II) i Fe(III). Z przygotowanego uprzednio roztworu, pobiera się 10 ml roztworu, doprowadza do wrzenia. Rozwór powinien mieć barwę żółtobrunatną, aby uzyskać jego klarowność, kroplami wprowadza się SnCl_2 . Po ostudzeniu dodaje się 10 ml HgCl_2 , 25 ml mieszaniny kwasów H_2SO_4 i H_3PO_4 oraz 3-4 krople wskaźnika (0,5% roztwór dwufenyloaminosulfonianu sodowego). Następnie miareczkuje się dwuchromianem potasu o stężeniu molowym równym 0,05 n do uzyskania fioletowej barwy.

Zawartość żelaza całkowitego oblicza się z równania:

$$m_{\text{Fe}}^{\text{cal.}} = \frac{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot M_{\text{Fe}}}{m_{\text{s.ziel.}}} \cdot \frac{V_{\text{kolby}}}{V_{\text{pipety}}} \cdot 100 \text{ [\% wag.]} \quad (2)$$

Gdzie:

$V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ - objętość użytego $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ do miareczkowanie [ml],

$C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ - stężenie molowe $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [mol/l],

M_{Fe} - miligramorównoważnik żelaza (0,05585) [mg],

$m_{\text{s.ziel.}}$ - naważka soli zielonej [g],

$\frac{V_{\text{kolby}}}{V_{\text{pipety}}}$ - współmierność kolby z pipetą [ml/ml].

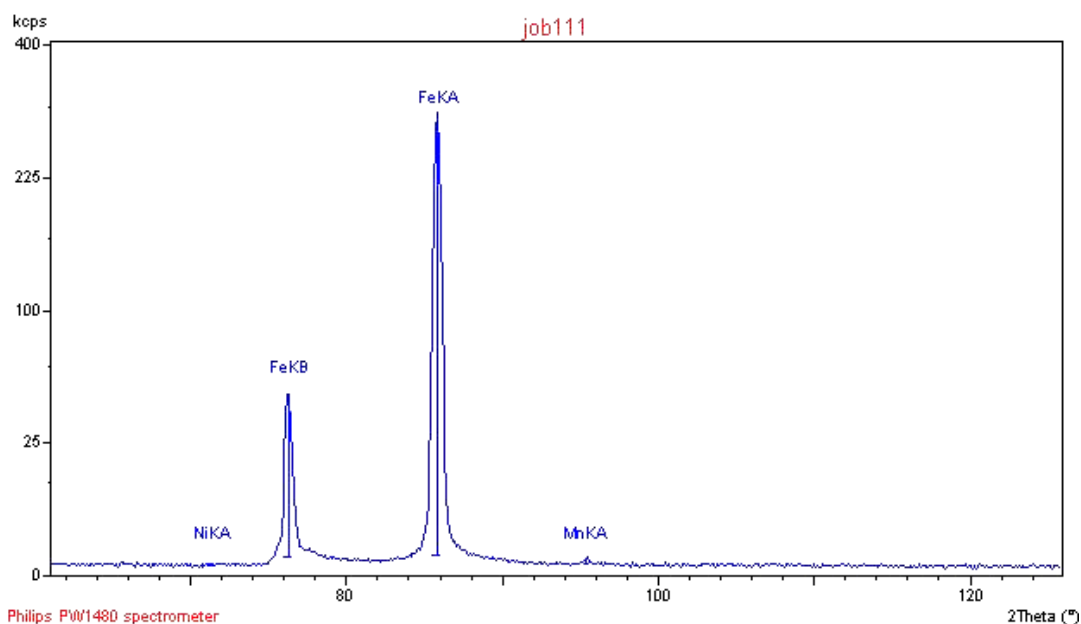
Do oznaczenia żelaza (II) pobiera się 10 ml roztworu soli zielonej, dodaje się mieszaninę kwasów H_2SO_4 i H_3PO_4 oraz 3-4 krople wskaźnika. Następnie miareczkuje

dichromianem potasu. Obliczeń dokonuje się używając równania (2). Stężenie żelaza (III) określa się jako różnicę pomiędzy stężeniami żelaza całkowitego i żelaza (II).

Oznaczony skład soli zielonej przedstawiono w Tabeli 3.

1.2. Analiza metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF)

Do badania przygotowano tabletkę złożoną z $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i kwasu borowego jako matrycy w stosunku 2:1. W wyniku analizy otrzymuje się wykresy natężenia pików fluorescencyjnych w funkcji kąta 2Θ (Rys. 12.) oraz wydruk komputerowy ze składem ilościowym pierwiastków. Metoda ta pozwoliła na wyznaczenie stężenia tylko żelaza całkowitego.



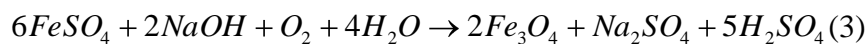
Rys. 12. Graficzne przedstawienie wyników XRF

Tabela 3. Zawartość żelaza wyznaczona metodą dwuchromianową oraz XRF

metoda	dwuchromianowa	XRF
$\text{Fe}^{\text{całk.}}$	18,95 %	18,24 %
Fe^{2+}	18,87 %	-
Fe^{3+}	0,08 %	-

2. Metoda strąceniowa, główne substraty, etapy, schemat aparatury

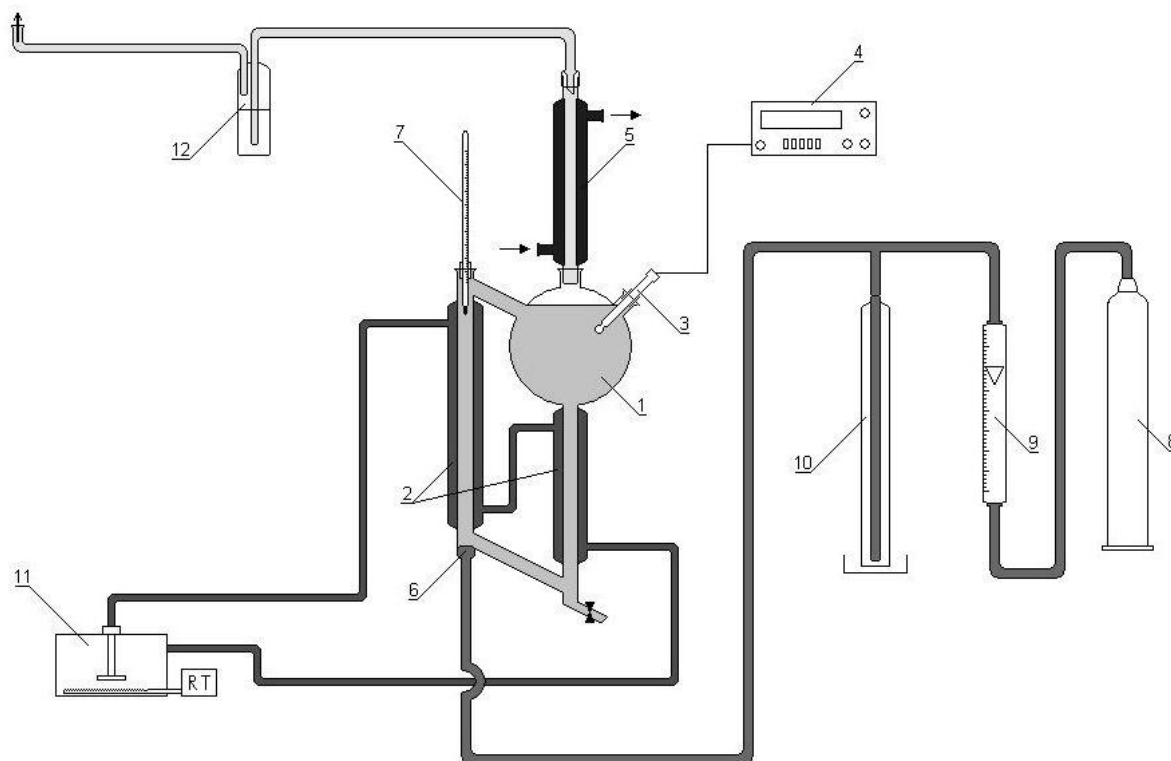
Strącanie z roztworu jest procesem polegającym na wydzieleniu odpowiedniego składnika w postaci osadu z roztworu za pomocą czynnika strącającego. W przedstawionej pracy strącanie prowadzono stosując reagenty alkaliczne, a zawiesinę utleniało się za pomocą tlenu powietrza. Dlatego też metodę tę można nazwać utlenianiem strącającym. Prowadzoną reakcję można przedstawić równaniem:



Dla której obliczona entalpia swobodna reakcji ma następującą wartość

$$\Delta G_f^o = \sum_n G_{produkty}^o - \sum_n G_{substraty}^o = 3961,26 \text{ [kJ/mol]} \quad (4)$$

Aby reakcja mogła zajść, musi być dostarczony określony bodziec zewnętrzny. W przypadku otrzymywania tlenków i hydroksytlenków żelaza może to być temperatura lub/i zmiana pH środowiska z silnie kwaśnego na słabo kwaśne, zasadowe, bądź silnie zasadowe. Badania procesu strącania hydroksytlenków i tlenków żelaza (III) prowadzono w aparaturze przedstawionej na Rys. 13.

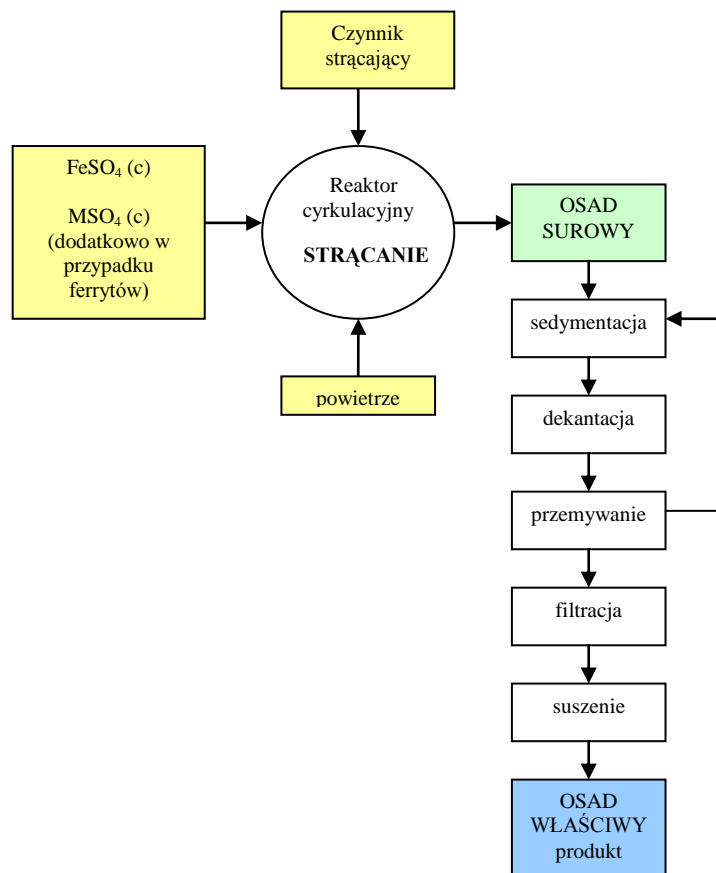


Rys. 13. Schemat aparatury; 1 – reaktor, 2 – płaszczce grzejne, 3 – elektroda, 4 – pehametr, 5 – chłodnica zwrotna, 6 – dysza, 7 – termometr, 8 – butla ze sprężonym powietrzem, 9 – rotametr, 10 – ciśnieniowy układ zabezpieczenia, 11 – termostat, 12 – płuczka

Badania prowadzono w szklanym reaktorze cyrkulacyjnym o pojemności $0,8 \text{ dm}^3$. Sprężone powietrze z butli 8 poprzez rotametr 9 i zamknięcie hydrauliczne 10 kierowane było do reaktora cyrkulacyjnego 1. Powietrze było wprowadzane od dołu reaktora przez dyszę 6, którą stanowiła kapilara o średnicy wewnętrznej 1 mm. Tworząca się w reaktorze zawiesina strącanego związku, cyrkulowała w reaktorze na skutek różnicy gęstości pozornych mieszaniny w obu ramionach reaktora. W części kulistej mierzone było pH mieszaniny za pomocą elektrody szklanej 3 i pehametru 4. Temperatura w reaktorze była utrzymywana na stałym poziomie poprzez płaszczce grzejne 2 i za pomocą termostatu 11. W określonych odstępach czasu pobierano próbki z kulistej części reaktora. Odparowana woda była

wykrapiana w chłodnicy zwrotnej 5, a gazy odlotowe kierowane przez płuczkę 12 do atmosfery.

Reakcję zachodzącą w reaktorze, substraty oraz procesy towarzyszące powstaniu właściwego produktu przedstawiono na poniższym schemacie blokowym.



Rys. 14 Schematyczne przedstawienie procesów prowadzących do otrzymania hydroksytlenków i tlenków żelaza (III)

Stosowane w badaniach roztwory FeSO_4 mają odczyn silnie kwaśny, wahający się w granicach $\text{pH} = 1-2$. W zależności od przeprowadzanej reakcji strącania zmienia się pH środowiska poprzez dodawanie kroplami reagenta strącającego np. NaOH . Po osiągnięciu żądanej wartości pH , mieszaninę przenoszono do reaktora. Ważne jest, aby przed tą czynnością układ był termostatowany – tzn. miał odpowiednią temperaturę, oraz ustalony przepływ powietrza. Gdy zawiesina cyrkuluje w reaktorze, należy kontrolować wspomniane parametry. Szczególnie ważne jest pH , które w początkowym okresie może zmieniać się skokowo. Nie należy do mieszaniny reakcyjnej gwałtownie wprowadzać czynnika strącającego, gdyż może to powodować powstawanie wysokich, lokalnych różnic pH i stężeń. Dlatego też istotne jest odpowiednie dobranie natężenie przepływu powietrza, które temu zapobiega, a jednocześnie prowadzi do strącenia dobrze wykrystalizowanego produktu. Po zakończeniu i przeniesieniu zawartości reaktora do rozdzielacza, osad poddawano swobodnej sedymentacji. Następnie po dekantacji przemywano osad w celu usunięcia niepożądanych jonów takich jak Na^+ czy SO_4^{2-} . Końcową operacją było filtrowanie osadu na lejku Schotta

oraz jego wysuszenie w temperaturze 105°C. Uzyskany produkt poddawano analizie XRD, a także w miarę potrzeby poddawano innym badaniom instrumentalnym.

3. Szybkość procesu utleniania strącającego

Hydroksytlenki i tlenki żelaza (III) były strącane metodą utleniania strącającego. Jako utleniacz stosowany był tlen powietrza. W zależności od warunków początkowych, w wyniku utleniania soli żelaza (II) może wytrącać się: lepidokrokit γ -FeOOH, getyt α -FeOOH lub ferryt, jak np. magnetyt $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$. Ponieważ nie jest jeszcze do końca poznany mechanizm tych reakcji, prowadząc badania szybkości procesu określano pozorny rząd reakcji. Poniżej podano najważniejsze pojęcia i zależności występujące w kinetyce chemicznej, które były dalej wykorzystywane.

- **Calkowity rząd reakcji** jest sumą wykładników potęgowych, do których w równaniu szybkości reakcji podniesione są stężenia reagentów. I tak na przykład [56]:

$-\frac{dc}{dt} = k$ - reakcja jest zerowego rzędu i jej szybkość nie zależy od stężenia substratu c ,

$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c$ - reakcja jest pierwszego rzędu i jej szybkość jest proporcjonalna do stężenia substratu c ,

$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c^2$ - reakcja jest drugiego rzędu i jej szybkość jest proporcjonalna do c^2 ,

$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \dots [N]^n$ - reakcja jest n -tego rzędu względem stężeń $[A]$, $[B]$ itd.

W równaniach tych c oznacza stężenie substratu.

- **Mechanizm reakcji chemicznej** opisuje jej faktyczny przebieg z uwzględnieniem wszystkich etapów i produktów pośrednich. Do typowych mechanizmów reakcji zalicza się reakcje: eliminacji, addycji, substytucji. W celu ustalenia mechanizmu oprócz kinetyki reakcji, stosuje się analizę produktów powstających w danych etapach (metody spektroskopowe lub chromatograficzne).
- **Stała szybkości reakcji k** jest to współczynnik równania kinetycznego, nie zależny od stężeń, a jedynie od temperatury reakcji. Reguła van't Hoffa mówi, iż wzrost temperatury reakcji średnio o 10 [K] powoduje dwukrotne zwiększenie szybkości reakcji. Dokładną zależność stałej szybkości reakcji od temperatury określa równanie Arrheniusa:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

gdzie:

k – stała szybkości reakcji,

E_a – energia aktywacji [kJ/mol],

A – współczynnik częstości [s^{-1}].

3.2. Wyznaczenie równania szybkości reakcji oraz stałej szybkości dla reakcji strącania hydroksytlenków oraz tlenków żelaza (III)

W celu określenia szybkości reakcji utleniania zawiesiny pobierano w określonych odstępach czasu próbki mieszaniny reakcyjnej, w której oznaczano stężenie jonów Fe^{2+} . Wiedząc, że w reaktorze cyrkulacyjnym zachodzi utlenianie żelaza (II) do (III) tlenem powietrza, badano zmianę zawartości Fe^{2+} wyrażoną w procentach wagowych względem czasu. Najprostszą, szybką, a zarazem najdokładniejszą metodą jest miareczkowanie żelaza (II) dichromianem potasu (opis metody w pkt. 1) i obliczenie stężenia $Fe(II)$ według równania 2 (punkt 1). Reakcję uznaje się za skończoną, gdy wartość stopnia przereagowania $\alpha = 0,85 - 0,95 [-]$, a także gdy w kolejnych pomiarach wartość ta nie wykazuje większych zmian, czyli przyrost nie jest większy niż 0,005 [-]. Poniżej przedstawiono przykładową tabelę z wynikami pomiarów.

Tabela 4. Wyniki dla procesu strącania lepidokrokitu

czas [min]	$m_{naczynka}$ [g]	$m_{naczynka + próbka}$ [g]	$m_{próbki}$ [g]	V $K_2Cr_2O_7$	$m_{Fe(II)}$ [% wag.]	α [-]
0	29,5070	33,5417	4,0347	0,525	0,1816	0
15	28,5090	33,3314	4,8224	0,475	0,1375	0,2432
30	33,9665	38,6573	4,6908	0,300	0,0893	0,5085
45	29,1514	34,0249	4,8734	0,200	0,0573	0,6846
60	27,1504	31,9697	4,8193	0,100	0,0290	0,8409
75	29,4117	34,1170	4,7053	0,050	0,0148	0,9185

Dla każdej serii pomiarów sporządzono wykresy następujących zależności: stężenie żelaza (II) w procentach wagowych w funkcji czasu: $C_{Fe^{2+}} = f(t)$ oraz stopnia przemiany od czasu: $\alpha = f(t)$. Na podstawie obliczonego stopnia przemiany α można przeanalizować kinetykę procesu strącania danego związku. Dla reakcji pierwszego rzędu, szybkość procesu opisuje równanie:

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C \Rightarrow -\ln C = k \cdot t + const \quad (1)$$

Po scałkowaniu w granicach od C_0 do C otrzymujemy zależność:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k \cdot t \quad (2)$$

Wiedząc, że: $\alpha = \frac{C - C_0}{C}$ znajdujemy $C = -\frac{C_0}{\alpha - 1}$ (3)

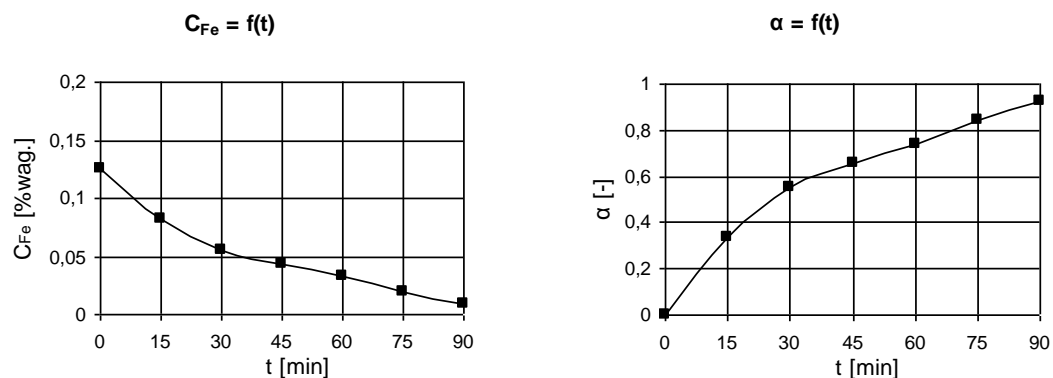
Równanie kinetyczne ma wobec tego postać: $-\ln(1 - \alpha) = k \cdot t$ (4), którą możemy przedstawić na wykresie i wyznaczyć wartość stałej k.

3.2.1. Kinetyka strącania lepidokrokitu γ -FeOOH. Przykład szybkości strącania hydroksytlenku żelaza

Strącanie lepidokrokitu prowadzono w zakresie pH wynoszącym 6,7÷6,9

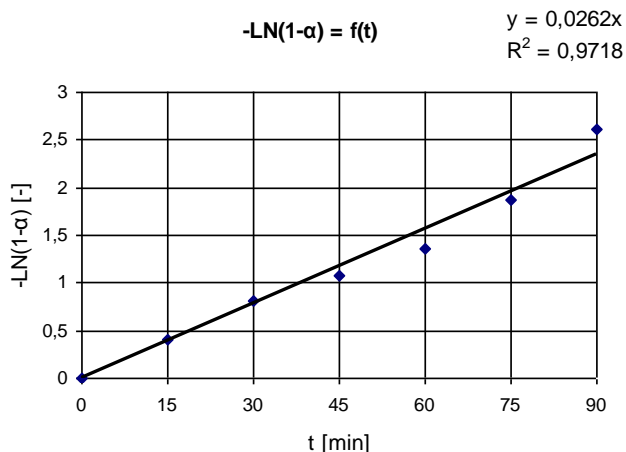
Warunki prowadzenia procesu były następujące:

- natężenie przepływu powietrza: 20, 40, 80 [l/h]
- stężenie początkowe roztworu FeSO₄: 0,03; 0,05 i 0,1 [mol/dm³]
- temperatura: 25 [°C]
- pH: 6.7 – 6.9
- czynnik strącający roztwór 1n NaOH



Rys. 15 Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany reakcji w funkcji czasu.

Parametry procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,03$ [mol/dm³], $V_g = 40$ [l/h], $T = 25$ [°C]



Rys. 16 Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,03$ [mol/dm³], $V_g = 40$ [l/h], $T = 25$ [°C]

Pozostałe wykresy dla innych warunków otrzymywania lepidokrokitu: natężenia przepływu powietrza $V_g = 20, 80$ l/h oraz stężeń $C_0 = 0,05$ mol/dm³ i $C_0 = 0,1$ mol/dm³ zestawiono w rozdziale 7.

W tabeli 5 zestawiono wyniki obliczeń stałej szybkości reakcji dla różnych stężeń początkowych FeSO₄ i zmiennego natężenia przepływu powietrza w temperaturze 25°C.

Tabela 5. Parametry reakcji strącania lepidokrokitu oraz wartości stałej szybkości reakcji pierwszego rzędu

$C_0^{FeSO_4}$ [mol/dm ³]	V_g [l/h]	t [min]	k [1/min]	R^2 [-]
0,03	20	100	0,024	0,98
0,05	20	180	0,020	0,99
0,1	20	270	0,011	0,96
0,03	40	90	0,026	0,97
0,05	40	105	0,020	0,98
0,1	40	150	0,019	0,94
0,03	80	35	0,063	0,92
0,05	80	60	0,040	0,92
0,1	80	80	0,025	0,91

Strącanie lepidokrokitu prowadzono w temperaturze wynoszącej 25°C [57]. Reakcje przeprowadzono dla trzech stężeń początkowych substratu FeSO₄·7H₂O wynoszących: 0,03; 0,05; 0,1 mol/dm³. Stwierdzono że przy stałym natężeniu przepływu powietrza (20, 40, 80 l/h) wzrost stężenia wejściowego powoduje wydłużenie czasu trwania reakcji (Tabela 5). Nasuwa się wniosek, iż w przypadku wysokich stężeń sprzyjające jest podwyższenie natężenia przepływu powietrza, aby skrócić czas prowadzenia reakcji.

W tabeli 5 przedstawiono ocenę dopasowania linii trendu do punktów eksperymentalnych wyrażoną współczynnikiem regresji liniowej R^2 . Jego wysoka wartość wskazuje na odpowiednie dobranie równania opisującego reakcje pierwszego rzędu do punktów eksperymentalnych. Wykorzystując możliwości obliczeniowe programu Excel wyznaczono równanie linii trendu, a tym samym współczynnik kierunkowy prostej k , w ogólnym równaniu $-\ln(1-\alpha) = k \cdot t$.

Stała szybkości reakcji powinna zależeć wyłącznie od temperatury panującej w układzie. W wynikach przedstawionych w Tabeli 5 pojawiają się odchylenia, które można tłumaczyć następująco. Stała k w przypadku wszystkich stężeń 0,03; 0,05; 0,1 mol/dm³ dla $V_g=40$ l/h i $T = 25$ °C oscyluje koło wartości równej $k \approx 0,02$ 1/min. Podobnie jest w przypadku parametrów $V_g=20$ l/h i $T=25$ °C. Jednak dla $C_0=0,1$ mol/dm³ obserwuje się znaczne zmniejszenie wartości stałej k . Wynika to prawdopodobnie ze słabej cyrkulacji powietrza wewnątrz reaktora. Zbyt niskie natężenie przepływu gazu powoduje, że nie wszystkie cząsteczki ulegają jednoczesnemu strąceniu, nie ma zapewnionego dostatecznie długiego kontaktu fazowego ciecz – gaz. Taka sytuacja występuje w przypadku tego samego stężenia, ale przy czterokrotnie większym natężeniu przepływu powietrza $V_g=80$ l/h, a wartość stałej $k=0,026$ 1/min. Przedstawione wyniki pozwalają na określenie optymalnego stężenia roztworu FeSO₄ w procesie strącania lepidokrokitu.

Największe odchylenia wartości k , występują dla parametrów: $C_0=0,03$ i $0,05$ mol/dm³ przy $V_g=80$ l/h. W przypadku reaktora cyrkulacyjnego, powietrze spełnia dwa zadania: dostarcza tlen, aby mogła zajść reakcja utleniania oraz powoduje mieszanie powstającej zawiesiny wzdłuż drogi zamkniętej zgodnie z kierunkiem linii prądu [58]. Powietrze wprowadza się do reaktora poprzez kapilarę, przez co tworzy się łańcuch pęcherzyków. Taka forma przepływu zwiększa powierzchnię wnikania międzyfazowego. Z obserwacji wynika, iż dla $V_g=20$ i 40 l/h i $t = 25$ °C pęcherzyki gazu poruszają się w sposób swobodny. Dla $V_g=80$ l/h liczba powstających pęcherzyków oraz ich średnica, wzrastają na tyle, iż całkowicie zanikają odstępy między nimi. Powietrze przepływa w sposób łańcuchowy, kontaktując się jedynie z cienkim filmem zawiesiny przy ścianie reaktora. W tabeli 6 zestawiono obliczone parametry pęcherzyków powietrza w zależności od natężenia przepływu gazu [59]. Wzrost stałej szybkości reakcji wraz ze wzrostem wartości $V_g= 20$ i 40 l/h, jest spowodowany ruchem swobodnym pęcherzyków, których średnica zapewnia odpowiednio dużą powierzchnię wnikania na granicy faz: zawiesina – gaz. Wzrastająca wartość w_0 świadczy o większej częstości pojawiania się pęcherzyków, a tym samym o intensywniejszym mieszanii, które nie zakłóca wymiany masy na granicy faz.

Tabela 6. Parametry pęcherzyków dla różnych natężeń przepływu powietrza [58]

V_g [l/h]	Średnica pęcherzyka powietrza $d = 0,943 \cdot V_g^{0,4}$ [m]	Prędkość wznoszenia się pęcherzyka $w = 0,714 \cdot \sqrt{g \cdot d}$ [m/s]	Średnia prędkość gazu $w_o = \frac{6 \cdot V_g}{\pi \cdot d_o^2}$ [m/s]
20	0,0074	0,19	2,6
40	0,0098	0,22	5,3
80	0,0130	0,25	10,6

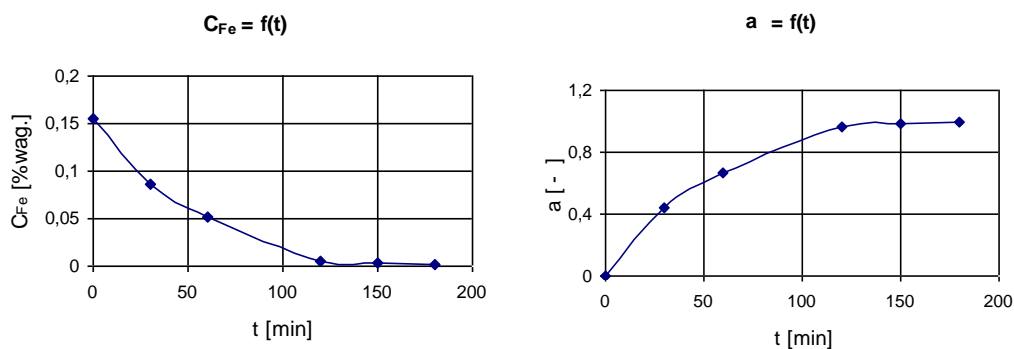
gdzie: g – przyspieszenie ziemskie, [m^2/s], d_o – średnica kapilary, [m]

Duże natężenie przepływu powietrza wpływa na pojawienie się przepływu łańcuchowego, podczas którego wymiana masy między fazami jest utrudniona. W zakresie $V_g = 20 \div 40$ l/h i $T = 25$ °C natężenie przepływu powietrza nie jest na tyle duże aby spowodować przepływ łańcuchowy pęcherzyków.

3.2.2. Kinetyka strącania getytu domieszkowanego jonami glinu $\alpha\text{-Fe}_{(1-x)}\text{Al}_x \text{OOH}$

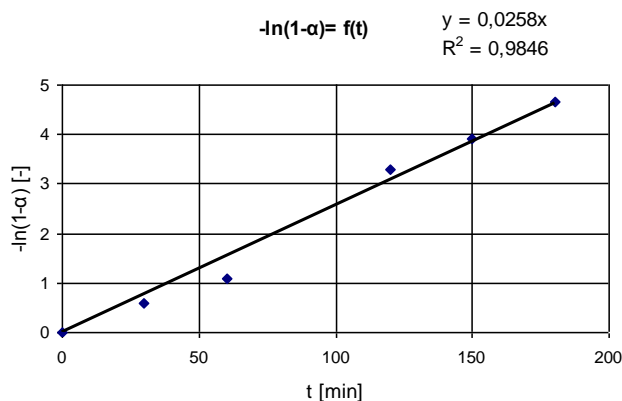
Warunki prowadzenia procesu były następujące:

- natężenie przepływu powietrza: 40, 60 [l/h]
- stężenie początkowe roztworu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0,05 [mol/dm^3]
- stężenie początkowe roztworu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$: 0,025 i 0,05 [mol/dm^3]
- temperatura: 40, 60 [°C]
- pH: 7-8
- czynnik strącający roztwór 1n NaHCO_3



Rys. 17 Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry

procesu: $C_0^{FeSO_4} = C_0^{Al_2(SO_4)_3} = 0,05$ [mol/dm^3], $V_g=40$ [l/h], $T=60$ [°C]



Rys. 18 Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ opisujący model reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

$$C_0^{FeSO_4} = C_0^{Al_2(SO_4)_3} = 0,05 \text{ [mol/dm}^3\text{]}, V_g=60 \text{ [l/h]}, T=40\text{[}^\circ\text{C]}$$

Tabela 7. Parametry reakcji strącania getyту domieszkowanego jonami Al^{3+} oraz wyniki obliczeń stałej szybkości reakcji

$C_0^{FeSO_4}$ [mol/dm ³]	$C_0^{Al_2(SO_4)_3}$ [mol/dm ³]	V_g [l/h]	T [°C]	t [min]	k [1/min]	R^2 [-]
0,05	0,05	40	40	180	0,021	0,97
0,05	0,05	40	60	120	0,026	0,95
0,05	0,05	60	40	180	0,026	0,98
0,05	0,05	60	60	150	0,022	0,98
0,05	0,025	40	40	150	0,022	0,97
0,05	0,025	40	60	120	0,025	0,91
0,05	0,025	60	40	120	0,025	0,97
0,05	0,025	60	60	120	0,026	0,95

Obliczenia stałej k przeprowadzono w taki sam sposób, jak dla reakcji strącania lepidokrokitu (tabele i wykresy zestawiono w ostatnim rozdziale pracy). Bazując na przeprowadzonych uprzednio pomiarach dla strącania $\gamma\text{-FeOOH}$, zrezygnowano z wprowadzania do układu zbyt dużych stężeń substratów, a także zawężono zakres natężenia przepływu powietrza do 40 i 60 mol/dm³. Jak widać z wyników zestawionych w tabeli 7 stała szybkości reakcji dla tak dobranych parametrów V_g i T przyjmuje zbliżone wartości mieszczące się w zakresie 0,024 – 0,027 1/min. O odpowiednim dobraniu modelu kinetycznego (reakcja pierwszego rzędu) do punktów eksperymentalnych, świadczy wysoki, bliski jedności współczynnik korelacji $R^2 = 0,91 \div 0,99$.

Przy stałym natężeniu przepływu powietrza $V_g= 40$ l/h wzrost temperatury o 20 °C powoduje skrócenie czasu reakcji o 60 minut, niezależnie od zmiennej wartości stężenia początkowego $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Dla wyższej wartości $V_g = 60$ l/h wzrost temperatury również o 20 °C skraca czas reakcji o 30 [min] dla stężenia początkowego

$C_0^{Al_2(SO)_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$. Natomiast dla $C_0^{Al_2(SO)_4} = 0,025 \text{ mol/dm}^3$ czas trwania procesu nie ulega zmianie. Podobnie jak w przypadku omawianego wcześniej hydroksytlenku żelaza (III), przepływ powietrza przez reaktor cyrkulacyjny ma tu duże znaczenie. Dodatkowo obliczono średnią szybkość pęcherzyków powietrza przemieszczających się w objętości roboczej reaktora dla $V_g=60 \text{ l/h}$.

Tabela 8. Parametry pęcherzyków dla natężenia przepływu powietrza $V_g=60 \text{ [l/h]}$ [58]

$V_g \text{ [l/h]}$	Średnica pęcherzyka powietrza $d = 0,943 \cdot V_g^{0,4} \text{ [m]}$	Prędkość wznoszenia się pęcherzyka $w = 0,714 \cdot \sqrt{g \cdot d} \text{ [m/s]}$	Średnia prędkość gazu $w_o = \frac{6 \cdot V_g}{\pi \cdot d_o^2} \text{ [m/s]}$
60	0,011	0,24	7,9

gdzie: g – przyspieszenie ziemskie, $[m^2/s]$, d_o – średnica kapilary, $[m]$

W tabeli 7 wzięto pod uwagę jedynie wpływ wartości natężenia przepływu powietrza na parametry pęcherzyków gazu. W wysokiej temperaturze lepkość oraz gęstość zawiesin hydroksytlenków żelaza zmniejsza się, przez co pęcherzyk powietrza łatwiej pokonuje siłę napięcia powierzchniowego oraz wyporu cieczy [59]. Wysokie natężenie przepływu powietrza wpływa dodatkowo na powstawanie w tym przypadku przepływu łańcuchowego, podczas którego wymiana masy między fazami jest utrudniona.

3.2.3. Kinetyka strącania ferrytów

3.2.3.1. Kinetyka strącania ferrytu żelazowego – magnetytu $Fe_2O_3 \cdot FeO$. Wpływ zmiennych parametrów prowadzonego procesu na przebieg kinetyki strącania

Warunki prowadzenia procesu były następujące:

- natężenie przepływu powietrza 40, 60, 80 [l/h]
- stężenie początkowe roztworu $FeSO_4 \cdot 7H_2O$: 0,1 [mol/dm³]
- temperatura: 60, 80 [°C]
- pH: 7-8
- czynnik strącający – roztwór 1n NaOH

Tabela 9. Parametry reakcji strącania magnetytu oraz wyniki obliczeń dotyczące kinetyki reakcji

T [°C]	V_g [dm ³ /h]	t [min]	k [1/min]	R^2 [-]
60	40	150	0,0095	0,96
	60	120	0,0116	0,97
	80	90	0,0123	0,97
80	40	120	0,0112	0,99
	60	60	0,0210	0,99
	80	75	0,0165	0,99

Utlenianie strącające magnetytu przeprowadzono dla sześciu różnych warunków prowadzonego procesu. Stężenie oraz objętość roztworu siarczanu żelaza (II) były stałe i wynosiły odpowiednio: $C_0 = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $V = 0,5 \text{ dm}^3$. W tabeli 9 zestawiono wszystkie parametry prowadzonych reakcji, a także czas trwania każdej z nich. Przy stałym natężeniu przepływu powietrza podwyższenie temperatury o 20 °C powoduje wzrost szybkości procesu.

Biorąc pod uwagę stałą temperaturę, a zmienne wartości natężenia przepływu powietrza zauważamy, iż w temperaturze 60 °C wraz ze zwiększeniem natężenia przepływu gazu, czas trwania eksperymentu skraca się o 30 minut. Dla temperatury 80 °C, zwiększenie przepływu gazu z 40 do 60 dm³/h, powoduje skrócenie czasu ze 120 do 60 min, natomiast dla $V_g = 80 \text{ dm}^3/\text{h}$ czas ten nieznacznie wydłuża się. Biorąc pod uwagę czas trwania utleniania strącającego FeFe_2O_4 , najodpowiedniejszymi warunkami będą: temperatura 80 °C i natężenie przepływu powietrza $V_g = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$.

Dla procesu prowadzonego w warunkach $V_g = 80 \text{ l/h}$ i $t=80^\circ\text{C}$, wartość stałej szybkości reakcji maleje, a czas prowadzonego procesu wydłuża się. Spowodowane jest to tak samo jak w przypadku strącania getytu domieszkowanego jonami Al^{3+} , zmniejszającą się lepkością zawiesiny w wyższych temperaturach. W zakresie $V_g = 40\text{--}60 \text{ l/h}$ i $t = 80^\circ\text{C}$ natężenie przepływu powietrza nie jest na tyle duże, aby spowodować przepływ łańcuchowy.

3.2.3.2. Kinetyka strącania ferrytów: żelazowo – niklowego $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$ oraz żelazowo – kobaltowego $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$. Wpływ wprowadzenia obcego jonu (Ni^{2+} lub Co^{2+}) oraz jego stężenia na szybkość reakcji strącania.

Warunki prowadzenia procesu były następujące:

- natężenie przepływu powietrza 80 [l/h]
- stężenie początkowe roztworu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0,5 [mol/dm³]

- stężenie początkowe roztworu $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0,25; 0,5; 0,7 [mol/dm³]
- temperatura: 80 [°C]
- pH: 7-8
- czynnik strącający – roztwór 1n NaOH

Tabela 10. Parametry reakcji strącania NiFe_2O_4 i CoFe_2O_4 oraz wyniki obliczeń dotyczące kinetyki reakcji

$C_0^{\text{FeSO}_4}$ [mol/dm ³]	$C_0^{\text{NiSO}_4}$ [mol/dm ³]	$C_0^{\text{CoSO}_4}$ [mol/dm ³]	$m_{\text{Fe}^{2+}} : m_{\text{Ni}^{2+}}$ [kg/kg]	$m_{\text{Fe}^{2+}} : m_{\text{Co}^{2+}}$ [kg/kg]	t [min]	k [1/min]	R ² [-]
0,5	0,25	-	3,8 : 1	-	300	0,009	0,85
0,5	0,5	-	2 : 1	-	420	0,009	0,96
0,5	0,7	-	1,4 : 1	-	420	0,009	0,91
0,5	-	0,25	-	3,8 : 1	360	0,009	0,96
0,5	-	0,5	-	2 : 1	420	0,009	0,99
0,5	-	0,7	-	1,4 : 1	540	0,008	0,98

W przypadku strącania powyższych ferrytów zachowano stałe stężenie siarczanu żelaza(II), temperaturę, natężenie przepływu powietrza oraz pH środowiska prowadzonego procesu. Zmienny parametr stanowił wprowadzony do roztworu FeSO_4 obcy jon: Ni^{2+} lub Co^{2+} oraz jego stosunek masowy względem żelaza (II) w roztworze początkowym. W tabeli 10 zestawiono parametry prowadzonych procesów. Kolorem zielonym wyróżniono procesy, w których stosunek masowy $m_{\text{Fe}^{2+}} : m_{\text{Ni}^{2+}}$ lub $m_{\text{Fe}^{2+}} : m_{\text{Co}^{2+}}$ był zgodny ze wzorem stechiometrycznym ferrytu odpowiednio: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$ lub $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$. Oba procesy przebiegały w tym samym czasie równym 420 minut. Obliczanie stałej szybkości reakcji k mają tą samą wartość wynoszącą: 0,009 [1/min], a wartości R² wyrażające dopasowanie równania kinetycznego pierwszego rzędu wynoszą dla reakcji strącania ferrytu niklowego: 0,96, a dla kobaltowego 0,99.

W obu przypadkach, gdy w roztworze znajduje się przewaga jonów żelaza ($m_{\text{Fe}^{2+}} : m_{\text{Ni}^{2+}}$ lub $m_{\text{Co}^{2+}} = 3,8 : 1$) proces przebiega znacznie szybciej, czas skraca się w przypadku $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$ o 120 min., a dla $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$ o 60 min. Jeśli zastosowano mniejsze stężenie jonów żelaza w mieszaninie początkowej ($m_{\text{Fe}^{2+}} : m_{\text{Ni}^{2+}}$ lub $m_{\text{Co}^{2+}} = 1,4 : 1$) w przypadku ferrytu $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$ czas trwania wynosi tyle samo, co w przypadku $m_{\text{Fe}^{2+}} : m_{\text{Ni}^{2+}} = 2:1$, czyli 420 min. Dla ferrytu kobaltowanego czas procesu strącania wydłużył się o 120 minut. Wydłużanie się czasu trwania reakcji może być związane ze spadkiem ilości jonów Fe^{2+} w mieszaninie, a wzrastającą ilością kationów niklu bądź kobaltu. Obce jony wylapują wprowadzane jony OH^- i tworzą w środowisku pH=7-8 związki przejściowe takie jak:

Ni(OH)₂ lub Co(OH)₂. Czas reakcji w tym przypadku jest uzależniony od całkowitego utlenienia jonów Fe²⁺ do Fe³⁺.

Należy zwrócić uwagę również na to, iż strącanie ferrytu kobaltowego trwa dłużej niż niklowego. Możliwe, że jest to związane z większą wartością potencjału jonizacyjnego niklu (1753 kJ/mol) niż kobaltu (1648 kJ/mol). Im większy potencjał jonizacyjny, tym silniejszy efekt polaryzacji i większa kowalencyjność wiązania.

3.2.3.3. Kinetyka strącania ferrytu: żelazowo – magnezowego Fe₂O₃·MgO. Przykład strącania ferrytu właściwego.

Warunki prowadzenia procesu były następujące:

- natężenie przepływu powietrza 80 [l/h]
- stężenie początkowe roztworu FeSO₄·7H₂O: 0,05 [mol/dm³]
- stężenie początkowe roztworu MgSO₄·7H₂O: 0,05; 0,1; 0,2 [mol/dm³]
- temperatura: 80 [°C]
- pH: 7-8
- czynnik strącający – roztwór 1n NaOH

Tabela 11. Parametry reakcji strącania MgFe₂O₄ oraz wyniki obliczeń dotyczące kinetyki reakcji

$C_0^{FeSO_4}$ [mol/dm ³]	$C_0^{MgSO_4}$ [mol/dm ³]	$m_{Fe^{2+}} : m_{Mg^{2+}}$ [kg/kg]	t [min]	k [1/min]	R ² [-]
0,05	0,05	4,5 : 1	150	0,021	0,89
0,05	0,1	2,3 : 1	150	0,022	0,87
0,05	0,2	1 : 1	150	0,019	0,80

W ferrycie żelazowo – magnezowym stosunek stechiometryczny mas żelaza do magnezu wynosi $m_{Fe^{2+}} : m_{Mg^{2+}} = 4,5 : 1$. Oprócz tego przeprowadzono dwie reakcje dla mniejszej ilości żelaza. We wszystkich trzech przypadkach czas trwania reakcji jest taki sam i wynosi 150 min, stała szybkości reakcji strącania k waha się w przedziale 0,019 – 0,022 [1/min].

3.2.3.4. Kinetyka strącania ferrytu: żelazowo – manganowego Fe₂O₃·MnO oraz tlenku mieszanego o strukturze bixbytu (Fe_{1-x}Mn_x)₂O₃. Wpływ pH środowiska prowadzonego procesu na różnorodność otrzymywanych związków wykazujących własności magnetyczne.

Warunki prowadzenia procesu były następujące:

- natężenie przepływu powietrza 80 [l/h]
- stężenie początkowe roztworu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0,05 [mol/dm³]
- stężenie początkowe roztworu $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 0,05; 0,1 [mol/dm³]
- temperatura: 80 [°C]
- pH: 3-4; 7-8; 11-12
- czynnik strącający – roztwór 1n oraz 5n NaOH

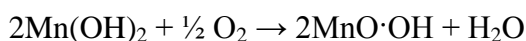
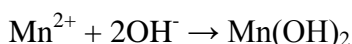
Ze względu na reaktywność manganu, kinetykę procesu badano zmieniając nie tylko stężenie początkowe MnSO_4 , lecz również pH środowiska reakcyjnego.

Tabela 12. Parametry reakcji strącania MnFe_2O_4 i $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_3$ oraz wyniki obliczeń dotyczące kinetyki reakcji

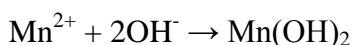
pH środowiska [-]	$C_0^{\text{FeSO}_4}$ [mol/dm ³]	$C_0^{\text{MnSO}_4}$ [mol/dm ³]	$m_{\text{Fe}^{2+}} : m_{\text{Mn}^{2+}}$ [kg/kg]	t [min]	k [1/min]	R ² [-]
3-4	0,05	0,05	2:1	150	0,018	0,93
3-4	0,05	0,1	1:1	150	0,020	0,97
7-8	0,05	0,05	2:1	180	0,017	0,96
11-12	0,05	0,05	2:1	60	0,057	0,91
11-12	0,05	0,1	1:1	60	0,056	0,92

Mangan w zależności od pH środowiska może występować na różnych stopniach utlenienia:

- w środowisku kwaśnym i lekko zasadowym:



- w środowisku silnie zasadowym



Według stechiometrii związku $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}$, właściwy stosunek masowy w mieszaninie początkowej powinien wynosić: $m_{\text{Fe}^{2+}} : m_{\text{Mn}^{2+}} = 2:1$. W przypadku prowadzenia procesu w środowisku kwaśnym i zasadowym czas trwania reakcji jest zbliżony i wynosi 150 min przy pH=3-4, a dla pH=7-8 jest równy 180 min, stała szybkości reakcji strącania waha się w przedziale 0,017 – 0,020 [1/min]. W obu środowiskach powstaje tlenek mieszany manganowo – żelazowy o strukturze bixbytu $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_3$ posiadający właściwości magnetyczne. Utrzymywanie wysokiego pH rzędu 11-12 zapewnia odpowiednie warunki do strącania ferrytu żelazowo – manganowego $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}$. Wysokie stężenie NaOH (5n) powoduje

wprowadzenie do reaktora większej ilości jonów OH^- , co wpływa na skrócenie czasu reakcji – żelazo (II) zostaje szybciej utlenione do żelaza (III).

4. Analiza instrumentalna hydroksytlenków i tlenków żelaza: getyt, lepidokrokit, hematyt

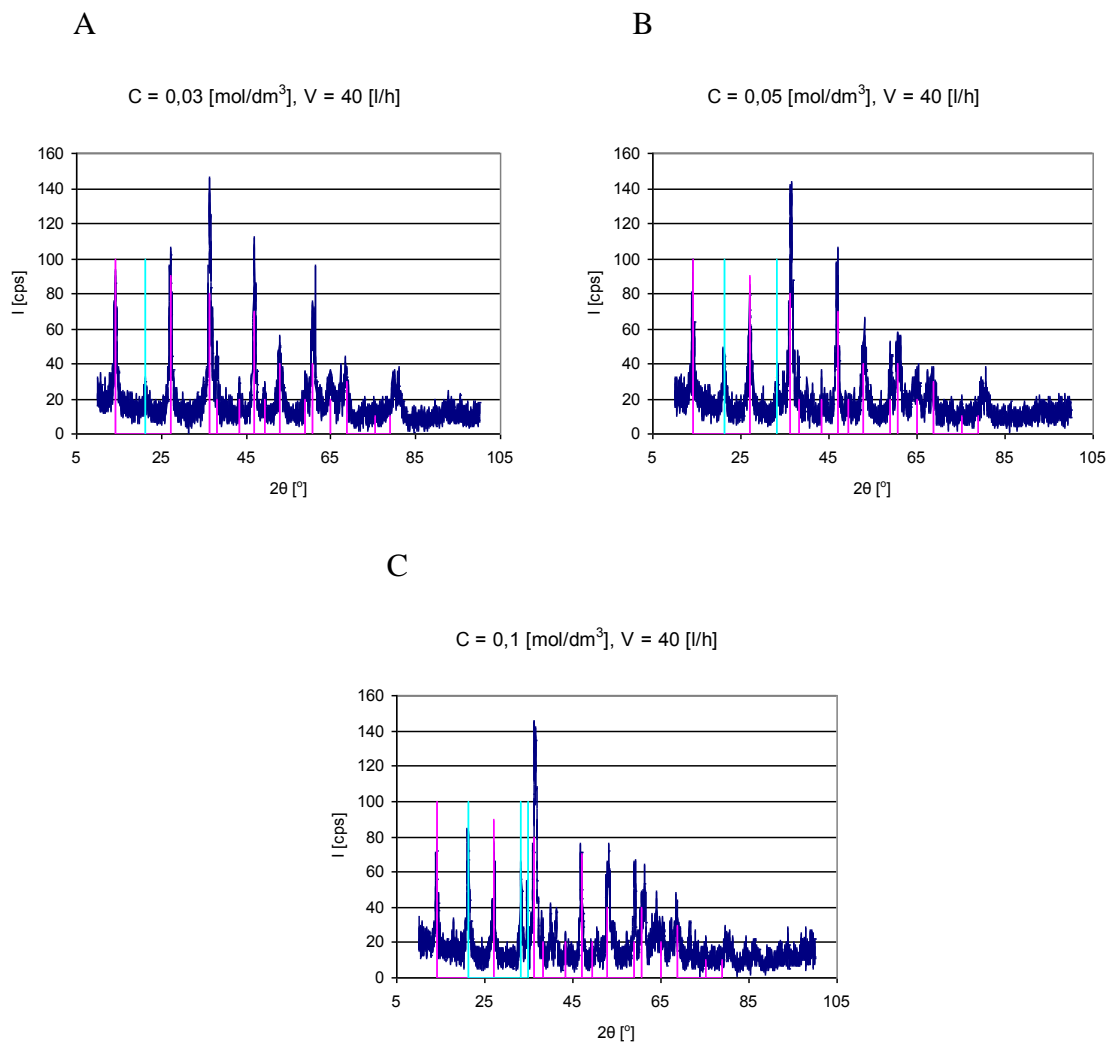
Opisana w poprzednim rozdziale kinetyka procesów strącania hydroksytlenków i tlenków żelaza (III) daje odpowiedź na pytanie w jakim czasie dane substraty przekształcają się we właściwe produkty. Zależy jest to od wielu czynników takich jak: pH, temperatura, natężenia przepływu powietrza bądź objętości roboczej reaktora.

Dzięki analizie kinetyki można dobrać odpowiednie parametry procesu tak, aby był on jak najbardziej wydajny np. pod względem ekonomicznym. Nie zawsze jednak reakcja przebiegająca w krótkim odcinku czasu da zadowalający pod względem przede wszystkim jakościowym produkt. Dlatego też, aby pogodzić ekonomię procesu i jakość otrzymywanych substancji należy posłużyć się dodatkowo metodami instrumentalnymi, które dadzą nam informacje na temat otrzymywanych produktów.

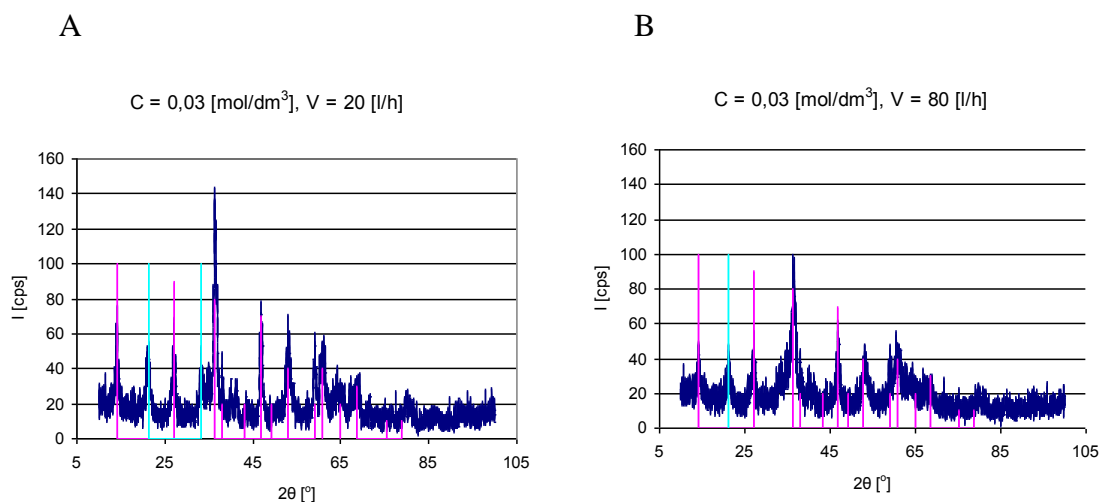
Wybrane hydroksytlenki i tlenki żelaza (III) zostały poddane analizie XRD.

4.1. Analiza instrumentalna hydroksytlenku – lepidokrokitu $\gamma\text{-FeOOH}$

Wykorzystując dane zawarte w Tabeli 4 rozdziału 3 można założyć, że optymalnym natężeniem przepływu powietrza jest 40 l/h, gdyż przy zwiększającym się stężeniu wejściowym FeSO_4 : 0,03; 0,05; 0,1 mol/dm³ stała szybkości każdego procesu oscyluje koło wartości $k \approx 2$ 1/s. Analiza XRD dowodzi, że otrzymany produkt nie jest w pełni wykryształizowany, świadczy o tym zbyt poszarpany dyfraktogram (Rys. 19A, B, C). Nie mniej jednak, pojawiające się piki w dużej mierze są zgodne ze wzorcem związku $\gamma\text{-FeOOH}$. Najlepsze dopasowanie występuje dla natężenia przepływu powietrza $V_g = 40$ l/h i $C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,03$ mol/dm³ (Rys. 19A), gdyż w pozostałych dwóch przypadkach przy wartości kąta $2\theta = 21,22^\circ$ pojawia się wyraźny pik pochodzący od getytu – $\alpha\text{-FeOOH}$. Ponadto dla stężenia wejściowego równego $C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,1$ mol/dm³ piki charakterystyczne dla getytu występują również przy $2\theta = 33,2$ i $34,7^\circ$. Skoro stężenie siarczanu żelaza $C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,03$ mol/dm³ dało dość dobre wyniki, przeanalizowano także próbki strąconych hydroksytlenków w warunkach zwiększonego i zmniejszonego natężenia przepływu powietrza: 80 i 20 l/h (Rys. 20A i B). Podwojona wartość V_g jedynie skraca czas strącania lepidokrokitu, związek otrzymany w czasie 35 minut wykazuje słabą krystaliczność, jego piki są spłaszczone i ponownie występuje pik wskazujący na obecność getytu. Zmniejszenie przepływu powietrza daje lepszy wynik, piki są bardziej strzeliste, ale podobnie jak w poprzednich próbkach $\gamma\text{-FeOOH}$, analiza XRD wskazuje na obecność $\alpha\text{-FeOOH}$.



Rys. 19A, B, C – dyfraktogramy strącanego hydroksytlenku żelaza (III) – lepidokrokitu dla $V_g=40$ [l/h] i zmiennych stężeń wejściowych FeSO_4 : **A** - $C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,03$ [mol/dm³], **B** - $C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,05$ [mol/dm³], **C** - $C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,1$ [mol/dm³]. Kolorem różowym oznaczono wzorzec lepidokrokitu, niebieskim getytu.

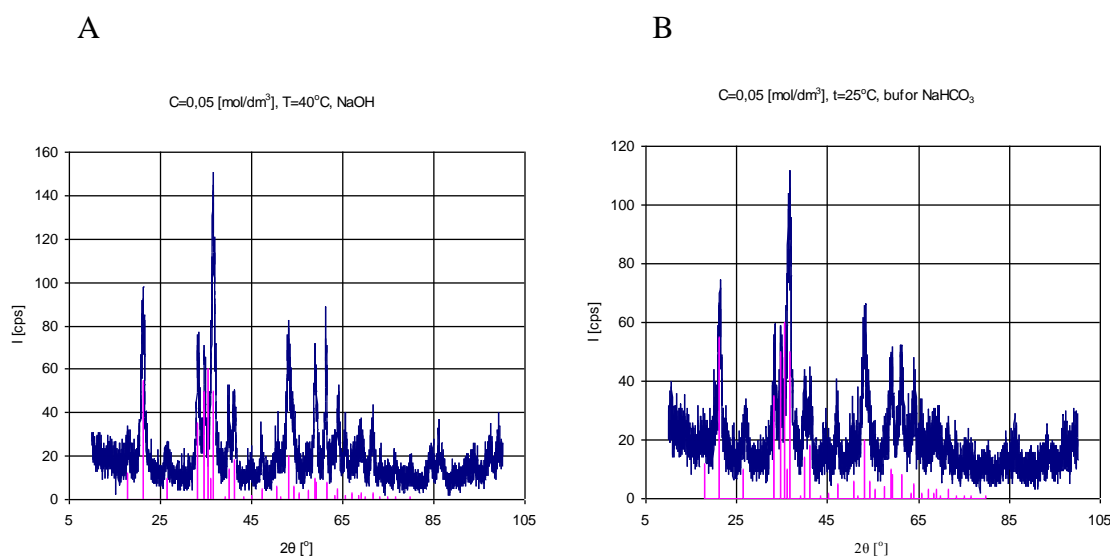


Rys. 20A, B – dyfraktogramy strącanego hydroksytlenku żelaza (III) – lepidokrokitu dla $C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,03$ [mol/dm³] i zmiennego natężenia przepływu powietrza: **A** – 20 [l/h] oraz **B** – 80 [l/h]. Kolorem różowym oznaczono wzorzec lepidokrokitu, niebieskim getytu.

4.2. Analiza instrumentalna hydroksytlenku – getytu α -FeOOH oraz getytu domieszkowanego jonami glinu Al^{3+}

Getyt otrzymywano na dwa sposoby. W obu przypadkach stężenie wejściowe siarczanu żelaza (II) wynosiło $0,05 \text{ mol/dm}^3$, a natężenie przepływu powietrza utrzymywano na stałym poziomie 40 l/h . W pierwszym przypadku czynnikiem strącającym był $1n$ roztwór NaOH, którego wkraplanie w czasie trwania reakcji zapewniało stały poziom $\text{pH} = 4$ [5]. Temperatura procesu wynosiła 40°C . W drugim przypadku jako czynnik strącający wykorzystano bufor - wodorowęglan sodu. Dodawano go przed wprowadzeniem do reaktora w takiej ilości, aby pH roztworu nie było niższe niż 7. Temperaturę utrzymywano na poziomie 25°C [5]. W obu procesach otrzymano dobrze wykrystalizowany związek – getyt (Rys. 21A, B).

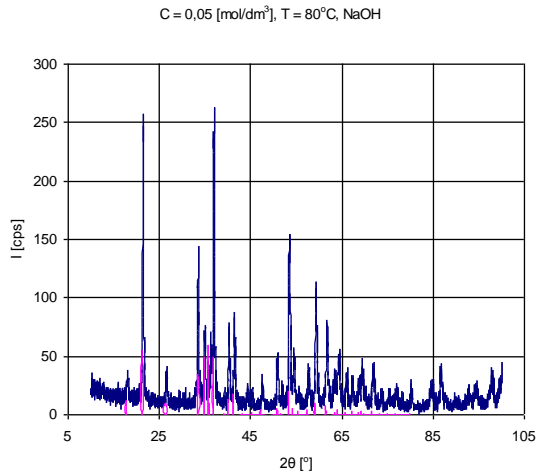
Kierując się ekonomią procesu lepiej jest zastosować drugie warunki, gdyż czas strącania wynosił w pierwszym procesie około 40 godzin, natomiast przy użyciu buforu NaHCO_3 zaledwie 2,5 h.



Rys. 21A, B – dyfraktogramy strącanego hydroksytlenku żelaza (III) – getytu dla $C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ [mol/dm}^3]$ dla różnych czynników strącających **A** – roztwór $1n$ NaOH (temp. $T=40^\circ\text{C}$) oraz **B** – roztwór $1n$ NaHCO_3 (temp. $T=25^\circ\text{C}$). Kolorem różowym oznaczono wzorzec getytu.

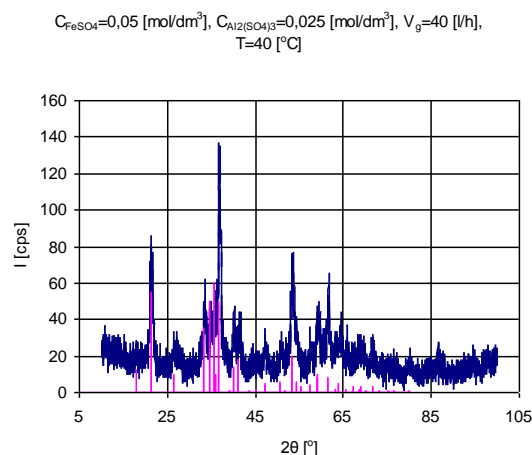
W przypadku strącania za pomocą buforu, nie można podwyższyć temperatury, ponieważ już przy 40°C w środowisku lekko zasadowym powstaje tlenek żelaza – magnetyt. Manipulowanie temperaturą jest możliwe jedynie w przypadku strącania za pomocą zasady NaOH. Wiąże się to z większym nakładem energetycznym, jednak przekłada się to na lepszą jakość i średni czas reakcji. W warunkach $T = 80^\circ\text{C}$ otrzymuje się bardzo dobrze wykrystalizowany związek, dyfraktogram jest mniej poszarpany, a piki są wyższe, np. przy

kącie $2\theta = 36,65^\circ$ osiąga wartość $I = 250$ cps, czyli dwukrotnie wyższy niż w przypadku procesu prowadzonego w $T = 40^\circ\text{C}$ (Rys. 22). Czas strącania skrócił się też z 40 do 7 godzin.



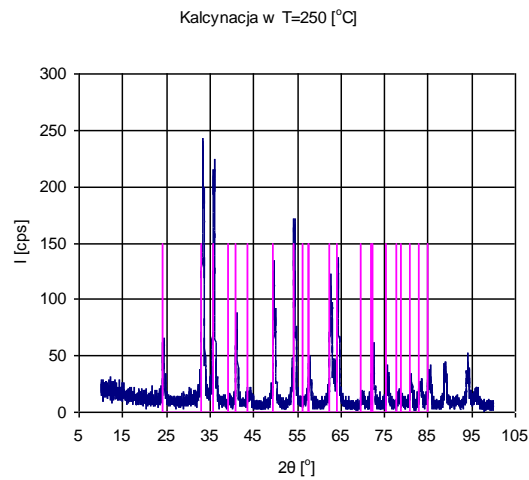
Rys. 22 – dyfraktogram strącanego hydroksytlenku żelaza (III) – getytu dla $C_0^{FeSO_4} = 0,05$ [mol/dm³] i $T = 80$ [°C]. Kolorem różowym oznaczono wzorzec getytu.

Wyraźny wpływ na strącanie się getytu domieszkowanego jonami glinu, ma stężenie wprowadzanego do układu $Al_2(SO_4)_3$. Najlepsze wyniki otrzymano dla początkowych stężeń: $C_0^{FeSO_4} = 0,05$ [mol/dm³] i $C_0^{Al_2(SO_4)_3} = 0,025$ [mol/dm³] i $V_g = 40$ [l/h] oraz temperatury równej $T = 40$ [°C] (Rys. 23). W pozostałych przypadkach omówionych w rozdziale 3 i Tabeli 4, związki były bezpostaciowe. Dowodem wbudowywania się jonów Al^{3+} w sieć krystaliczną getytu jest przesunięcie dyfraktogramu, na Rys. 23 jest to słabo widoczne ze względu na niedostatecznie dużą krystalizację. Dlatego też próbkę kalcynowano w $T = 250^\circ\text{C}$, związek uległ przejściu fazowemu z hydroksytlenku $\alpha-Al_xFe_{(1-x)}OOH$ w tlenek żelaza $\alpha-Al_{2x}Fe_{(2-2x)}O_3$. Rys. 24A ilustruje hematyt domieszkowany jonami glinu, widoczne jest przesunięcie dyfraktogramu Rys. 24B, które jest zależne od ilości wbudowanego w sieć glinu Rys. 24C.

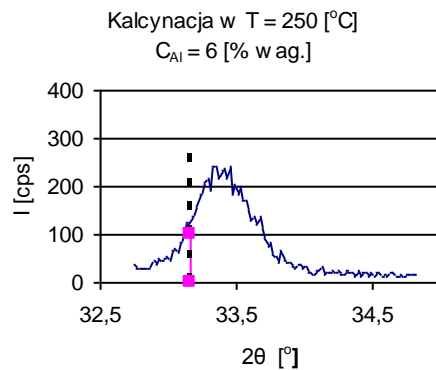


Rys. 23 Dyfraktogram strącanego hydroksytlenku żelaza (III) – getytu domieszkowanego jonami Al^{3+} dla $C_0^{FeSO_4} = 0,05$ [mol/dm³] i $C_0^{Al_2(SO_4)_3} = 0,025$ [mol/dm³] oraz $V_g = 40$ [l/h] i $T = 40$ [°C]. Kolorem różowym oznaczono wzorzec getytu.

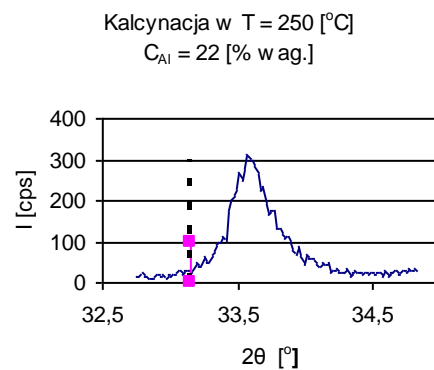
A



B



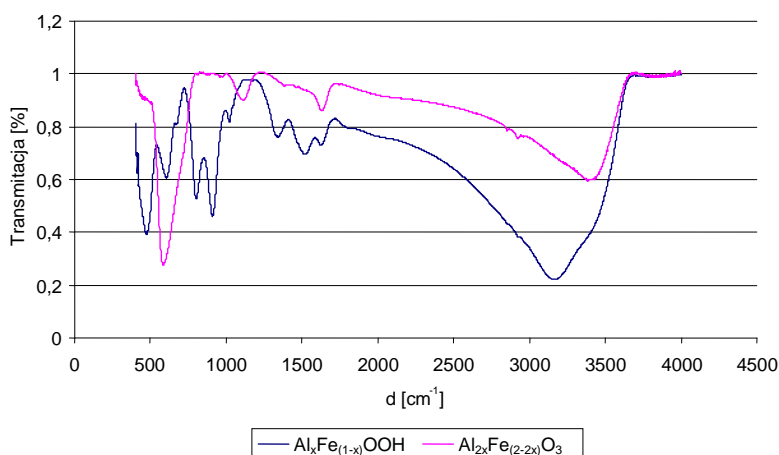
C



Rys. 24A – dyfraktogram tlenku żelaza (III) – getytu domieszkowanego jonami Al^{3+} kalcynowanego w $T = 250$ [°C]. Kolorem różowym oznaczono wzorzec getytu. B – przesunięcie dyfraktogramu dla próbki w której $C_{\text{Al}^{3+}} = 6$ [% wag.]. C - przesunięcie dyfraktogramu dla próbki w której $C_{\text{Al}^{3+}} = 22$ [% wag.].

Dodatkowo oba związki: $\alpha\text{-Al}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{OOH}$ i $\alpha\text{-Al}_{2x}\text{Fe}_{(2-2x)}\text{O}_3$ poddano analizie spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera, wykonaną spektrometrem firmy FTIR firmy Bruker IFS 66/s. Źródłem promieniowania był pręt z węgliku krzemu, zakres pomiarowy fali mieścił się w przedziale $385 - 5000 \text{ cm}^{-1}$.

Wykonane badania uzupełniły wyniki analizy XRD. Na Rys. 25 przedstawiono oba wykresy otrzymanego hydroksytlenku i tlenku żelaza (III) domieszkowanych jonami Al^{3+} . Wszystkie piki zostały dokładnie zidentyfikowane w Tabeli 14. Obecność jonów glinu powoduje przesunięcie niektórych pików w obszar wyższej lub niższej wartości fali. Pik będący obrazem drgań wiązania Fe-O w przypadku czystego getytu wynosi 635 cm^{-1} , natomiast getytu domieszkowanego Al^{3+} 594 cm^{-1} . Odwrotna sytuacja zachodzi w przypadku piku charakterystycznego dla drgań w płaszczyźnie bądź poza płaszczyzną wiązania O-H [60].



Rys.25. Analiza FTIR getytu i hematytu domieszkowanego jonami glinu

Analiza FTIR jest źródłem innych ważnych informacji na temat strąconego związku. Pierwszy pik o wartości $d = 467 \text{ cm}^{-1}$ świadczy o obecności lepidokrokitu, a dokładnie drgań wiązania $Fe-O$ [61], ponadto załamanie wykresu przy długości fali równej 1014 cm^{-1} jest właściwe drganiom wiązania $O-H$ związku $\gamma\text{-FeOOH}$. Niewysokie piki pojawiające się w zakresie $d = 1100 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ wynikają z faktu, iż reakcja strącania zachodziła przy udziale buforu NaHCO_3 i jony węglanowe zostały zaabsorbowane przez $\alpha\text{-Al}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{OOH}$ [5]. Niektóre źródła literaturowe donoszą, iż w czasie strącania, kiedy współistnieją trzy fazy: ciało stałe, ciecz i gaz, część istniejących w roztworze jonów SO_4^{2-} zostaje również zaabsorbowanych na powierzchni strącającego się hydroksytlenku [62].

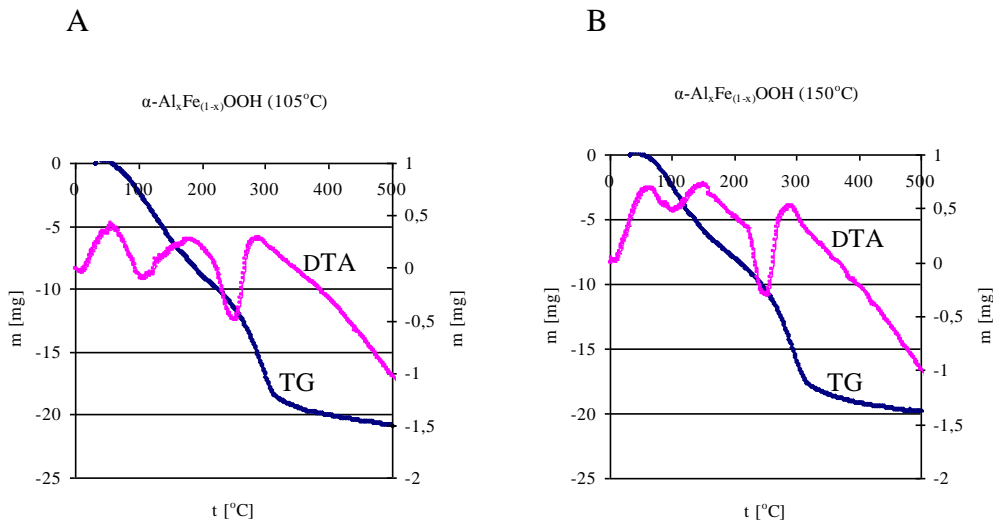
Tabela 14 Wyniki analizy FTIR getytu i hematytu domieszkowanych jonami Al^{3+}

wiązanie	związek		związek	
	getyt domieszkowany Al^{3+}	getyt	hematyt domieszkowany Al^{3+}	hematyt
Fe – O drgania rozciągające	467 (L)			
Fe – O drgania rozciągające	594	635	557	576
O – H drgania poza płaszczyzną „out of plane”	795	795		
O – H drgania w płaszczyźnie „in plane”	903	891		
O – H drgania w płaszczyźnie „in plane”	1014 (L)			
Fe – SO_4 , Fe – CO_3	1100 - 1505		1100	
H – O – H drgania zginające	1615	1650	1616	1640
H – O – H drgania rozciągające	3130	3400	3370	3400

Na wykresie FTIR hematyt domieszkowany glinem, który otrzymano poprzez przejście fazowe getytu domieszkowanego Al^{3+} , również istnieją przesunięcia odpowiednich

pików w kierunku większych lub mniejszych wartości długości fali [63]. Nie ma natomiast pików, które mogłyby świadczyć o obecności, któregoś z hydroksytlenków żelaza (III). Podobnie jak w przypadku pomiarów FTIR getytu, ponownie pojawia się pik przy fali równej 1100 cm^{-1} , który prawdopodobnie charakteryzuje wiązanie zaabsorbowanych cząsteczek jonów siarczanowych bądź / i węglowodorowych przez hematyt domieszkowany jonami Al^{3+} [64].

Związek, jakim jest getyt domieszkowany jonami glinu poddano także analizie termogravimetrii TG, którą przeprowadzono na derywatografie MOM 1500 w atmosferze powietrza. Nawązka próbki w ilości 100 mg była podgrzewana w zakresie temperatur 20 – 1000 °C z szybkością równą 10 °C/min. Podczas analizy otrzymano i przeanalizowano dwie krzywe: TG – rejestrującą zmiany ciężaru próbki oraz DTA – określającą zmiany temperatury. Pierwsza analiza dotyczy getytu domieszkowanego jonami glinu, który został uprzednio wysuszony do stałej masy w temperaturze 105°C przez okres 6 godzin. Na Rys. 26 w obu przypadkach pierwszy pik krzywej DTA wskazuje na reakcję endotermiczną przebiegającą w zakresie temperatur 60 – 150°C, którą stanowi dehydratacja, czyli całkowite pozbycie się wody znajdującej się na powierzchni próbki. Powyżej temperatury 200°C (Rys. 26) zauważalny jest drugi pik endotermiczny związany z odwodornieniem $\alpha\text{-Al}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{OOH}$. Wykorzystując opisane powyżej wyniki metody XRD można stwierdzić, że następuje przejście fazowe $\alpha\text{-Al}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{OOH}$ w hematyt domieszkowany jonami Al^{3+} .



Rys. 26 A - Analiza TG getytu domieszkowanego jonami glinu wysuszonego do stałej masy w $T=105^\circ\text{C}$,
 B - Analiza TG getytu domieszkowanego jonami glinu wysuszonego do stałej masy w $T=150^\circ\text{C}$.

Wyniki analizy TG oraz metoda Coats – Redfern’a umożliwia obliczenie energii aktywacji procesów endotermicznych oraz ustalenie modelu kinetycznego reakcji. Na wykresie (Rys. 26) oba wykresy DTA wykazują podobny przebieg. Zakres temperaturowy załamania krzywej jest zbliżony, natomiast ich wychylenie jest mniejsze w przypadku B, gdzie

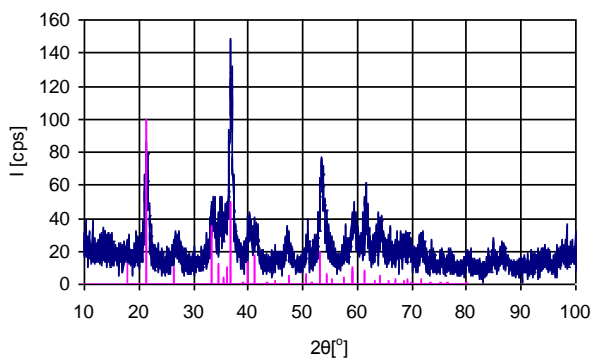
próbka została wcześniej poddana suszeniu do stałej masy w temperaturze $T=150^{\circ}\text{C}$. Obliczenia wg metody C-R zestawiono w Tabeli 15.

Tabela 15. Wyniki obliczeń wg metody Coats – Redfern’a

Próbka	Model kinetyczny	Rząd reakcji	Energia aktywacji
Getyt domieszkowany jonami glinu 6 [% wag] (105°C)	<u>Etap pierwszy</u>		
	F2	drugi	60 [kJ/mol]
	<u>Etap drugi</u>		
	F2	drugi	130 [kJ/mol]
Getyt domieszkowany jonami glinu 6 [% wag] (150°C)	<u>Etap pierwszy</u>		
	F2	drugi	55 [kJ/mol]
	<u>Etap drugi</u>		
	F2	drugi	84 [kJ/mol]

Oba procesy endotermiczne niezależnie od temperatury suszenia są drugiego rzędu. Różnice pojawiają się w przypadku energii aktywacji. W pierwszym przypadku na proces dehydratacji potrzebna jest energia 60 [kJ/mol] i aż dwukrotnie większa do przejścia fazowego 130 [kJ/mol]. W drugim przypadku próbka poddana wcześniejszemu działaniu temperatury potrzebowała podobnego nakładu energetycznego na pozbycie się z powierzchni wody, jednak o wiele mniejszego na przejście fazowe 84 [kJ/mol]. Może być to spowodowane tym, iż getyt domieszkowany jonami glinu podczas kilkugodzinnego suszenia uzyskał nieznacznie lepszą strukturę krystaliczną niż ten, który poddano temu samemu procesowi w temperaturze niższej równej $T=105^{\circ}\text{C}$.

$C_{\text{FeSO}_4}=0,05$ [mol/dm³], $C_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}=0,025$ [mol/dm³], $V_g=40$ [l/h],
 $T=40$ [°C] (suszenie 150 [°C])



Rys. 27 Dyfraktogram strąconego hydroksytlenku żelaza (III) – getytu domieszkowanego jonami Al^{3+} wysuszonego przez 6h w $T=150^{\circ}\text{C}$

W celu udowodnienia tej tezy, przeprowadzono dodatkową analizę XRD (Rys. 27), biorąc pod uwagę najbardziej reprezentacyjny pik przy kącie $2\theta = 38,8^{\circ}$, można stwierdzić lepszą krystalizację. Wartość I jest równa 150 cps, natomiast w przypadku suszenia tej samej próbki przy $T=105^{\circ}\text{C}$ przyjmuje wartość $I=137$ cps (Rys. 27).

4.3. Zastosowanie hydroksytlenków i tlenków żelaza – getyt, lepidokrokit, hematyt

Hydroksytlenki i tlenki żelaza mogą być wykorzystane jako pigmenty. Najważniejszą cechą pigmentów zarówno nieorganicznych jak i organicznych jest odporność ich barwy na działanie promieniowania UV. Badania starzeniowe zostały przeprowadzone w aparacie Suntest CPS+ firmy Atlas, w którym źródłem światła była lampa ksenonowa z filtrem światła dziennego zza szyby. Natężenie promieniowania wynosiło 600 W/m^2 , a energia 129606 kJ/m^2 . Proszkowe pigmenty roztarto i zdyspergowano w żywicy alkidowej, tak aby utworzyć gęstą i jednolitą zawiesinę. Następnie naniesiono na kartonik i pozostawiono do wyschnięcia. Każdą z tak przygotowanych próbek naświetlano przez okres 60 godzin. Przed jak i po badaniu przeprowadzono analizę UV-VIS posługując się aparatem HunterLab (model ColorQuest XE). Barwę mierzono w systemie CIEL*a*b, trybem RSIN (reflectance – specular included) co 10 nm w zakresie fal 400 – 700 nm. Wyniki pomiarów zestawiono w Tabeli 16.

Tabela 16. Wyniki pomiarów starzeniowych

getyt					hematyt domieszkowany Al^{3+}					hematyt				
t	L	a	b	ΔE	t	L	a	b	ΔE	t	L	a	b	ΔE
[min]	[-]	[-]	[-]	[-]	[min]	[-]	[-]	[-]	[-]	[min]	[-]	[-]	[-]	[-]
0	52,36	20,15	39,10	0,28	0	46,54	27,97	27,46	0,30	0	36,72	23,78	16,63	0,27
60	52,07	20,15	39,05	0,29	60	46,59	27,82	27,19	0,31	60	36,81	23,55	16,50	0,28
120	52,20	20,18	39,00	0,28	120	46,71	27,89	27,31	0,24	120	37,02	23,58	16,58	0,36
180	51,84	20,16	38,84	0,58	180	46,45	27,76	27,12	0,41	180	36,86	23,54	16,53	0,30
240	51,69	20,06	38,66	0,81	240	46,39	27,69	27,04	0,53	240	36,86	23,47	16,52	0,36
300	51,70	20,13	38,69	0,78	300	46,38	27,67	27,05	0,53	300	36,80	23,42	16,50	0,39
$\Delta E_{300} - \Delta E_0 = \Delta E_K = \mathbf{0,50}$					$\Delta E_{300} - \Delta E_0 = \Delta E_K = \mathbf{0,23}$					$\Delta E_{300} - \Delta E_0 = \Delta E_K = \mathbf{0,12}$				

Korzystając z normy [65] można ocenić stopień odporności pigmentów na działanie promieniowania z zakresu światła widzialnego. Według skali 9-stopniowej hematyt oraz hematyt domieszkowany jonami glinu mieszczą się w punkcie 5, natomiast getyt w 4-5 skali, co świadczy o ich wysokiej odporności.

Tabela 17. Dziewięciostopniowa skala odporności

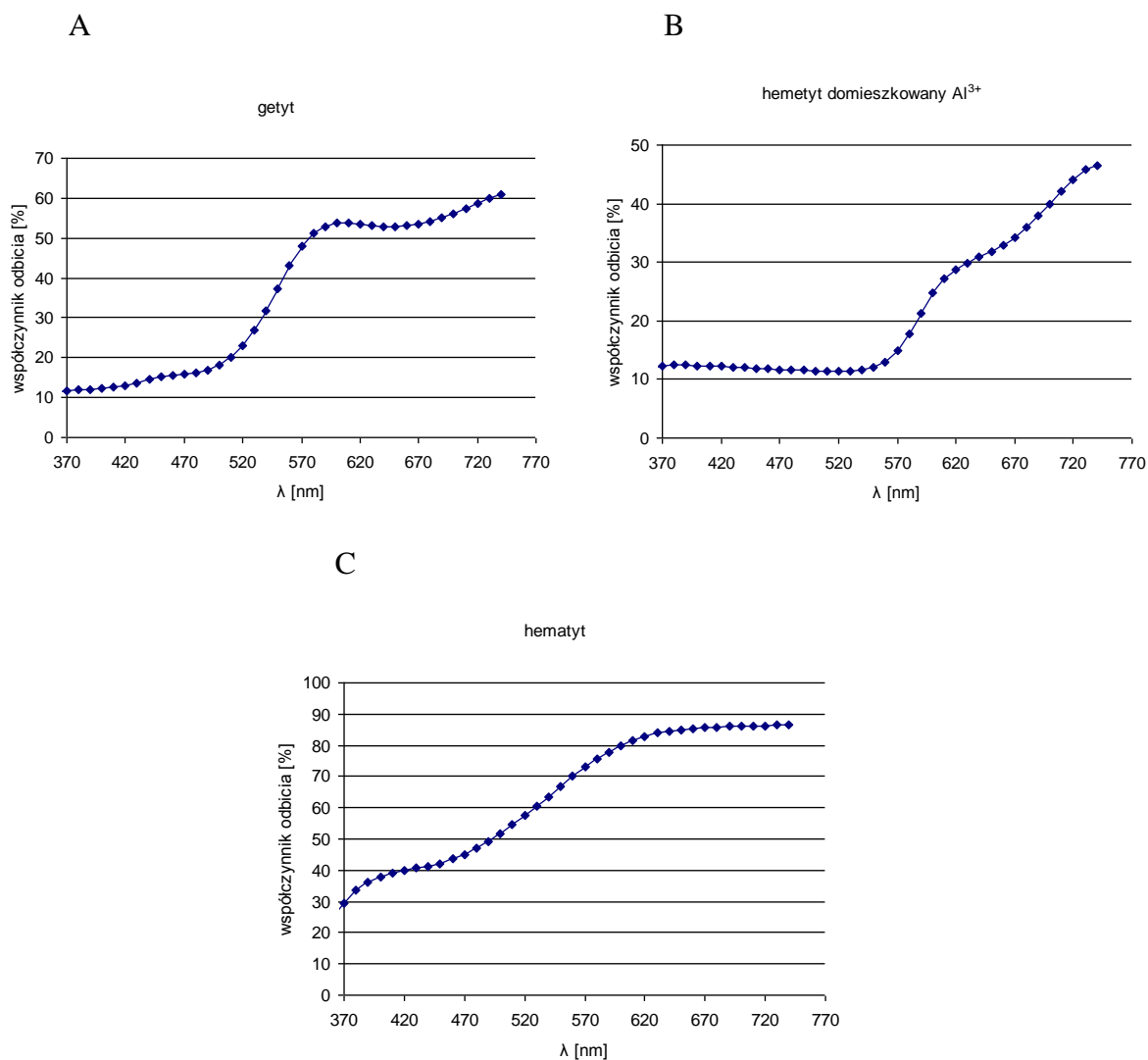
Stopień odporności	Różnica barwy CIELAB	Tolerancja
5	0	0,2
4-5	0,8	+/- 0,2
4	1,7	+/- 0,3
3-4	2,5	+/- 0,35
3	3,4	+/- 0,4
2-3	4,8	+/- 0,5
2	6,8	+/- 0,6
2-1	9,6	+/- 0,7
1	13,6	+/- 1,0

Getyt może być wykorzystany do wytwarzania pigmentów barwy żółtej, natomiast hematyt stanowi tzw. czerwień żelazową. Interesujący jest przypadek hematytu domieszkowanego jonami glinu, gdyż posiada on barwę pomarańczową. Pigmenty wykazujące taki kolor zazwyczaj otrzymywane są na bazie związków organicznych, których cena rynkowa bywa często dziesięciokrotnie wyższa od szeroko pojętych pigmentów nieorganicznych – żelazowych [66].

Powyżej omówione substancje zostały poddane analizie UV-VIS przy użyciu spektrofotometru PU-8750 firmy Philips pracującego w zakresie fal 190 – 900 nm wraz z komputerową rejestracją widm absorpcyjnych i refleksyjnych. Ludzkie oko zbudowane z siatkówki posiada receptory: czopki i pręciki, które w dużej mierze odpowiadają za poprawne widzenie barwy. Pochłanianie odpowiedniego wycinka z pasma światła widzialnego daje wrażenie barwy [67]:

- 380 – 436 nm – fioletowej,
- 436 – 495 nm – niebieskiej,
- 495 – 566 nm – zielonej,
- 566 – 589 nm – żółtej,
- 589 – 627 nm – pomarańczowej,
- 627 – 780 nm – czerwonej.

Na Rys. 28 przedstawiono wykresy trzech badanych substancji. W przypadku getytu (Rys. 28A) maksymalna wartość fali przypada na 590-600 nm oraz na 730-740 nm, czyli jest to tzw. żółty słoneczny zwany także ciepłym żółtym. Mamy tu do czynienia z mieszaniną barw żółtej, pomarańczowej i czerwonej. Dane literaturowe wymieniają dodatkowo dwa kolory żółte: neutralny ($\lambda=575$ nm) oraz żółty cytrynowy, który będzie mieszaniną żółtego oraz zielonego. Kolejny wykres (Rys. 28B) obrazuje współczynnik odbicia w funkcji fali światła widzialnego dla hematytu domieszkowanego jonami Al^{3+} , w tym przypadku pierwsze maksimum istnieje w punkcie 630 nm a następne w 740 nm. Kolor ten można określić jako ciepły pomarańcz, ponownie mamy domieszkowanie barwy w tym przypadku pomarańczowej – czerwoną. Ostatni przykład stanowi hematyt (Rys. 28C). Jego barwa w odczuciu obserwatora jest „brudną” czerwiecią, często określaną jako czerwień karmazynowa. Przebieg krzywej sygnalizuje nam pojawienie się maksimum przy $\lambda=410$ nm oraz przy 700 nm, zatem ludzkie oko odbiera zakres fali barwy podstawowej – czerwonej „zakłóconej” fioletem. Dlatego też nie jest to jaskrawa czerwień.

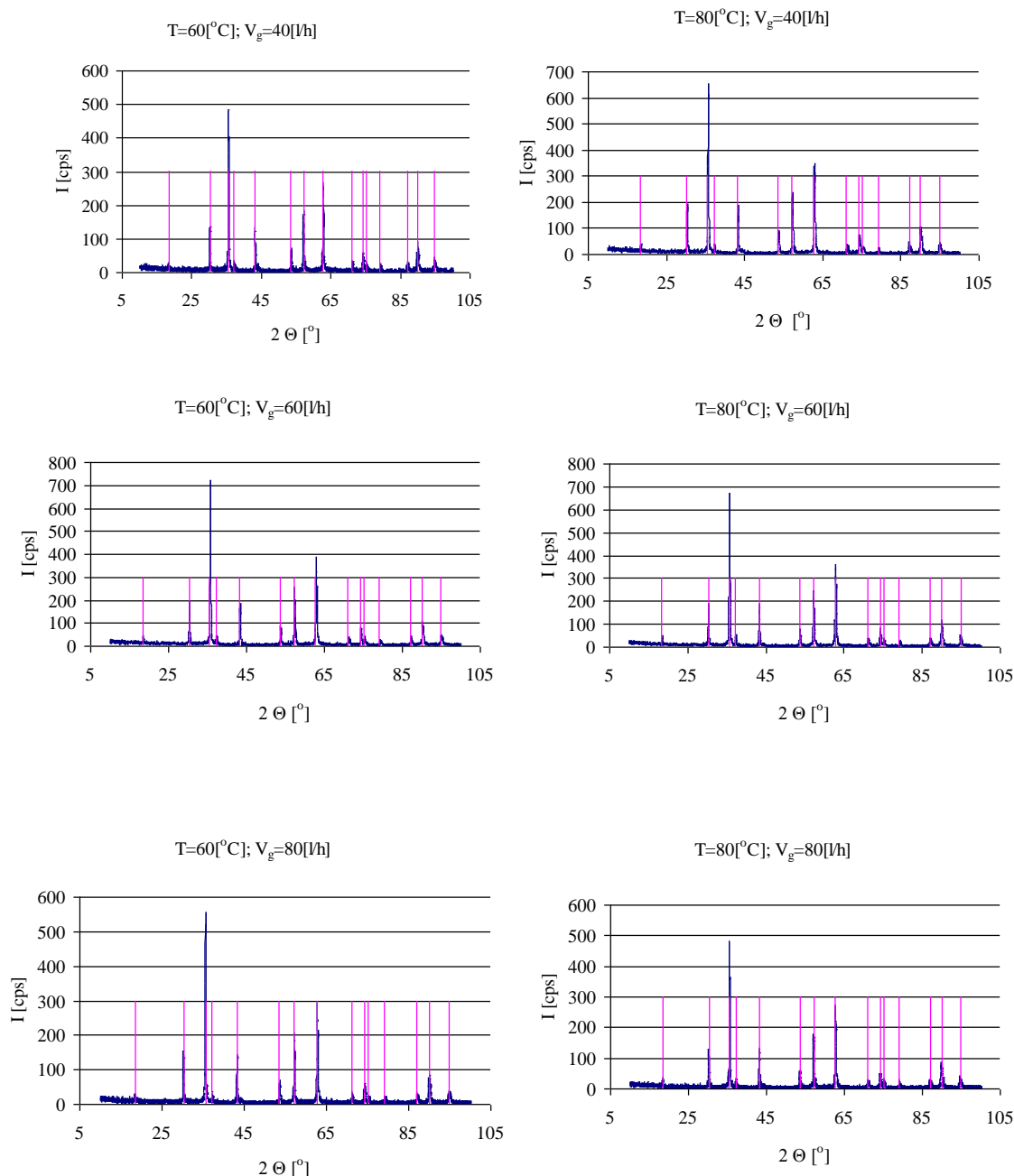


Rys. 28 Zależności współczynnika odbicia w funkcji długości fali A - getytu, B – hematytu domieszkowanego jonami Al^{3+} , C - hematytu

5. Analiza instrumentalna ferrytów

5.1. Analiza instrumentalna magnetytu $FeFe_2O_4$

W rozdziale 3 podpunkcie 3.2.3 przeanalizowana została szybkość procesu strącania magnetytu. Wysłunięto wnioski, iż najlepszymi warunkami dla reaktora o objętości roboczej $V=0,9 \text{ dm}^3$ jest natężenie przepływu powietrza $V_g=60 \text{ l/h}$ i temperatura $T=80^\circ\text{C}$. Analiza instrumentalna XRD pozwala na szerszy komentarz otrzymanych wyników. Magnetyt w każdym procesie jest związkiem o wysokim stopniu krystaliczności. Świadczą o tym strzeliste i równomiernie rozmieszczone piki, które są zgodne ze wzorcem $FeFe_2O_4$ (Rys. 29).



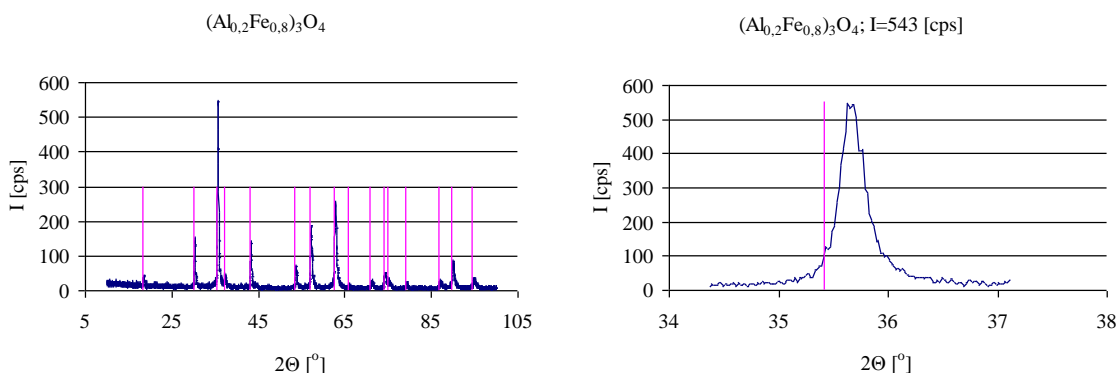
Rys. 29 Dyfraktogramy FeFe_2O_4 o stężeniu $C_0=0,1$ [mol/dm³] dla zmiennych parametrów T [°C] i V_g [l/h]

Biorąc po uwagę wnioski z podpunktu 3.2.3 ekonomiczny jest proces prowadzony w warunkach $V_g=60$ l/h i $T=80^\circ\text{C}$, który trwa najkrócej z omawianych, czyli 60 minut. Kierując się wielkością krystalitu, odpowiedniejsze będzie dobranie warunków: $V_g=60$ l/h i $T=60^\circ\text{C}$ (Tabela 18). Przy stałej temperaturze 40 oraz 60°C , wzrost natężenia przepływu powietrza z 40 do 60 l/h powoduje powstawanie większych krystalitów z tym że dla $T=60^\circ\text{C}$ różnica ta jest znacząca. Użycie największego ze stosowanych wartości $V_g=80$ l/h jest niekorzystne, dla obu temperatur rozmiar krystalitu maleje. W Tabeli 18 przedstawiono trzy najwyższe piki dla następujących kątów 2θ : $35,6$; $57,2$ i $62,8^\circ$, dodatkowo na ich podstawie korzystając z równania Scherrera obliczono przybliżone wartości średnicy krystalitów.

Tabela 18 Zależność intensywności pików dyfraktogramów i przybliżonej wartości średnicy krystalitu od parametrów strącania utleniającego FeFe_2O_4 : T i V_g

T [°C]	V_g [l/h]	$I_{35,6^\circ}$ [cps]	$I_{57,2^\circ}$ [cps]	$I_{62,8^\circ}$ [cps]	d [nm]
60	40	480	177	270	78
60	60	724	253	392	120
60	80	577	207	296	84
80	40	655	228	350	102
80	60	676	230	370	108
80	80	484	180	272	75

Wykorzystując przeanalizowane parametry otrzymywania magnetytu, wykonano próby otrzymywania magnetytu domieszkowanego jonami Al^{3+} . Zastosowano natężenie przepływu powietrza 60 l/h oraz temperaturę 80°C. Stężenia początkowe wynosiły odpowiednio $C_{0\text{FeSO}_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, natomiast $C_{0\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 0,05$ oraz $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Dla stężenia $C_{0\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ uzyskano nierównomierny i zniekształcony dyfraktogram z sygnałami pasującymi do wzorca magnetytu, hematytu oraz $\text{Al}(\text{OH})_3$ (rozdział Tabele i wykresy). Zadowolające wyniki dało wprowadzenie jonów glinu o stężeniu wejściowym siarczanu glinu $0,05 \text{ mol/dm}^3$ (Rys. 30). Wszystkie sygnały są przesunięte w stronę wyższych wartości kąta 2Θ względem wzorca, można to tłumaczyć pomniejszeniem rozmiaru komórki elementarnej, co związane jest ze względnym rozmiarem jonu glinu [68]. Promień jonowy Al^{3+} jest równy 0,053 nm i jest mniejszy od Fe^{2+} i Fe^{3+} , które wynoszą odpowiednio 0,077 i 0,064 nm [5]. Jest to również dowód na to, że jony glinu wbudowały się w strukturę magnetytu. Zawartość jonów Al^{3+} wyznaczono za pomocą spektrofotometrii VIS, posługując się aparatem Spekol 11 oraz normą [69]. Dało to możliwość oszacowania empirycznego wzoru otrzymanej substancji $(\text{Al}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_3\text{O}_4$. Ponad to posługując się równaniem Scherrera i najwyższym pikiem dyfraktogramu (Rys. 30) obliczono, że przybliżona średnica krystalitu przyjmuje wartość 84 nm.



Rys. 30 Dyfraktogramy magnetytu domieszkowanego jonami Al^{3+} . Kolorem różowym zaznaczono wzorzec czystego magnetytu

Dodatkowo zbadano własności adsorpcyjne magnetytu oraz magnetytu domieszkowanego jonami glinu. Pomiary przeprowadzono na aparacie Micromeritics Sorptometr ASAP 2010 z wykorzystaniem ciekłego azotu w temperaturze 77K. Do badań wykorzystano czysty magnetyt FeFe_2O_4 oraz $(\text{Al}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_3\text{O}_4$ oba otrzymano metodą strącenia utleniającego przy parametrach: $V_g=60$ l/h i $T=80^\circ\text{C}$. Powierzchnia właściwa dla magnetytu jest około 9 krotnie mniejsza niż dla tego samego związku domieszkowanego glinem: $S_{\text{mag}}=9,4$ m²/g; $S_{\text{magAl}}=83,1$ m²/g (Tabela 19). Obecność glinu w strukturze magnetytu wpływa na zwiększenie jego powierzchni właściwej, a tym samym na właściwości sorpcyjne. Dowiedziono, że wraz ze zmniejszeniem rozmiaru krystalitu powierzchnia aktywna rośnie. Może to być wynikiem stosowania różnych metod otrzymywania czystego magnetytu [70, 71, 72], a także jak wspomniano w powyższym akapicie domieszkowanie obcymi jonami [21, 73].

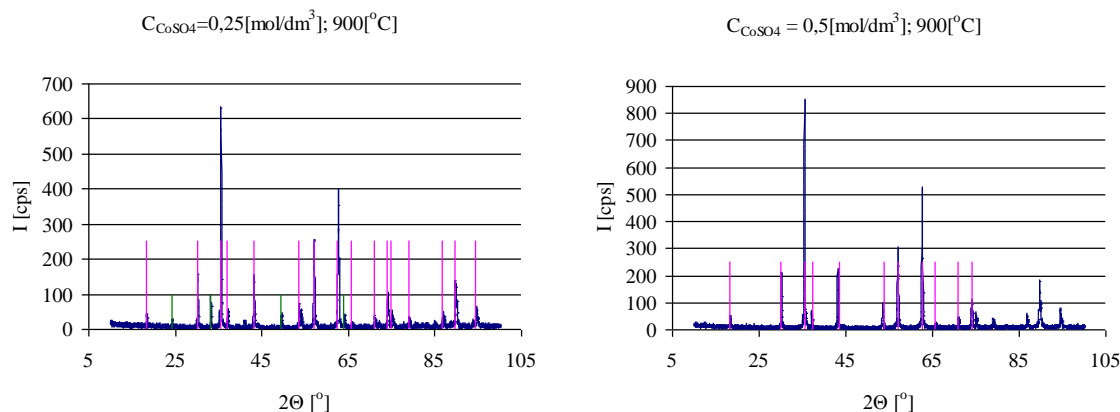
Tabela 19. Zestawienie danych dotyczących wyników adsorpcji

związek	wielkość krystalitu [nm]	powierzchnia właściwa wg BET [m ² /g]
FeFe_2O_4	108	9,4
$(\text{Al}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_3\text{O}_4$	84	83,1

5.2. Analiza instrumentalna ferrytów: CoFe_2O_4 i NiFe_2O_4

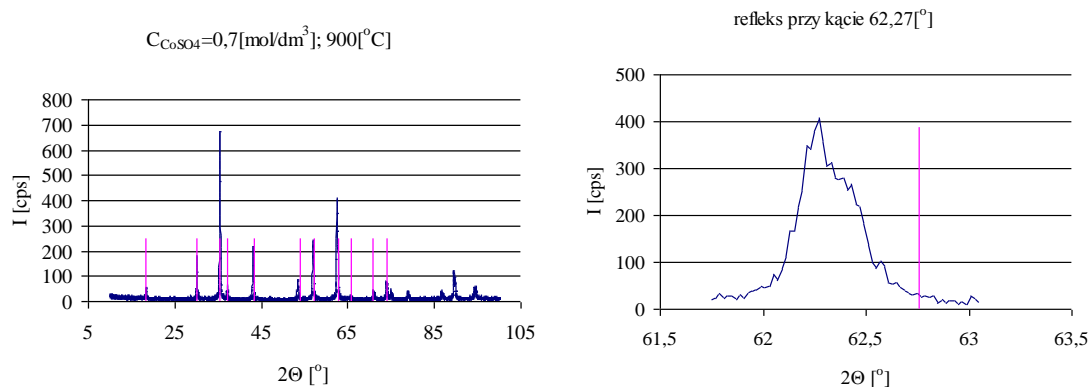
Ferryt kobaltowy oraz nikłowy poddano analizie XRD. Obserwując wyniki z pomiarów szybkości procesu strącania utleniającego najlepsze warunki do otrzymywania $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$ to stężenie wejściowe $C_{0\text{FeSO}_4}=0,5$ mol/dm³ i $C_{0\text{CoSO}_4}=0,5$ mol/dm³. Analizie dyfrakcji rentgenowskiej poddano wszystkie związki otrzymane w procesach, w których parametrem zmiennym było wejściowe stężenie CoSO_4 równe 0,25; 0,5 i 0,7 mol/dm³. Pomiary XRD wykazały, że wszystkie związki po strąceniu i wysuszeniu do stałej masy w temperaturze 105°C przez okres 6h, są bezpostaciowe. Dlatego każdy ze związków poddano kalcynacji w 900°C. Działanie wysokiej temperatury w każdym przypadku powoduje pojawienie się wykrystalizowanego związku (Rys 31,32). Jednak najlepszy wynik uzyskano dla próbki o stężeniu wejściowym CoSO_4 0,5 mol/dm³, co potwierdza wyniki omówione w podpunkcie 3.2.3.2 niniejszej pracy. Ferryt ten posiada najwyższe sygnały na dyfraktogramie, jego średnia wielkość średnicy krystalitu jest w przybliżeniu równa 119 nm. Wszystkie sygnały wzorca pokrywają się z pikami otrzymanymi podczas analizy XRD (Rys 31). W przypadku związku, w którym stężenie wejściowe $C_{0\text{CoSO}_4}=0,25$ mol/dm³ oprócz sygnałów charakterystycznych dla CoFe_2O_4 obecne są piki pochodzące od hematytu Fe_2O_3 . Oznacza to, iż kationy Co^{2+} podczas procesu współstrącania nie zapełniły w dostatecznym stopniu luk tetraedrycznych, w których pozostały także jony żelaza (II). W ten sposób po zakończeniu procesu uzyskano mieszaninę bezpostaciowych związków: magnetytu i ferrytu kobaltowo-

żelazowego, co skutkowało pojawieniem się po kalcynacji w 900°C obu dostatecznie wykrystalizowanych faz: Fe_2O_3 i CoFe_2O_4 (Rys 31), których średnia wielkość krystalitu obliczona na podstawie najwyższego sygnału charakterystycznego dla CoFe_2O_4 wynosiła 50 nm.



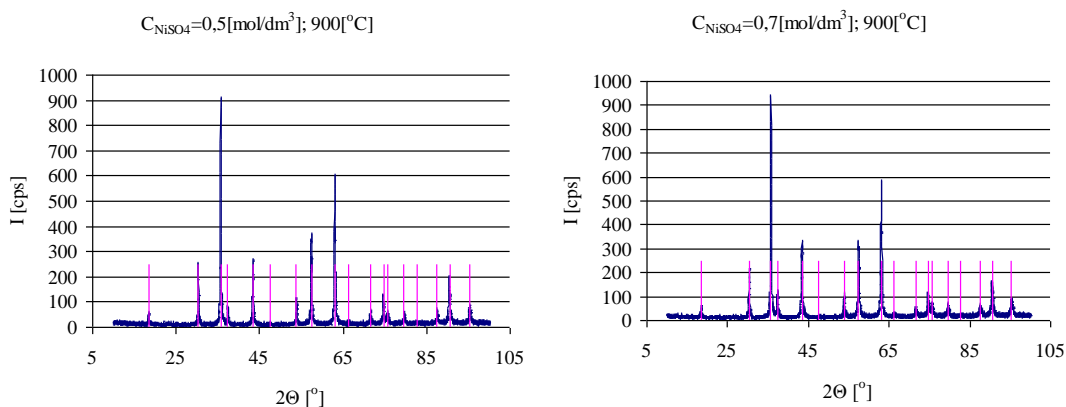
Rys. 31. Dyfraktogramy ferrytów $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$ kalcynowanych w 900°C dla stężeń wejściowych CoSO_4 : 0,25 i 0,5 mol/dm³, kolorem różowym oznaczono wzorzec $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$, zielonym Fe_2O_3

Ferryt otrzymany dla stężenia wejściowego $C_{\text{CoSO}_4} = 0,7$ mol/dm³ jest również po kalcynacji dobrze wykrystalizowany, średnia wielkość krystalitu wynosi 105 nm (Rys 32). Jednak po naniesieniu wzorca CoFe_2O_4 widoczne jest przesunięcie otrzymanych sygnałów w kierunku niższych wartości kąta. Oznacza to, że rozmiar komórki elementarnej uległ zwiększeniu. Istnieją badania, które dowodzą, że wpływ na powiększenie sieci przestrzennej może mieć obecność wody i/lub grup hydroksylowych pochodzących od niecałkowicie odwodnionych tlenków [74]. Biorąc pod uwagę fakt, że proces współstrącania trwał o 120 minut dłużej niż ten dla którego $C_{\text{CoSO}_4} = 0,5$ mol/dm³, nadwyżka jonów Co^{2+} mogła reagować z wprowadzonym podczas całego procesu NaOH i dawać ostatecznie niemagnetyczny wodorotlenek $\text{Co}(\text{OH})_2$, z którego grupa OH^- w procesie późniejszej kalcynacji mogła być wbudowana w sieć przestrzenną CoFe_2O_4 i tym samym zwiększyć rozmiar komórki elementarnej. Jednocześnie istnieje możliwość, że dostatecznie duża ilość powietrza spowodowała przekształcenie się $\text{Co}(\text{OH})_2$ w uwodniony tlenek $\text{CoO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, który tylko w przypadku kobaltu w procesie odwodnienia (procesy suszenia i kalcynacji) przechodzi w wyższy i trwały tlenek Co_3O_4 . Pełniejszej wiedzy w tym zakresie mogłyby dostarczyć badania FTIR, które wskazałyby na ewentualne drgania np. wiązania „-OH”.



Rys. 32 Dyfraktogramy ferrytu $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$ kalcynowanego w 900°C wraz z przesunięciem reflektu względem wzorca dla stężenia wejściowego CoSO_4 : $0,7 \text{ mol/dm}^3$, kolorem różowym oznaczono wzorec $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$

Analizując ferryt niklowo – żelazowy zostały również wzięte pod uwagę związki, które poddano wcześniejszej kalcynacji w temperaturze 900°C . Poniższe dyfraktogramy przedstawiają analizę XRD związków, które zostały otrzymane w procesie współstrącania, a stężenia wejściowe NiSO_4 wynosiły odpowiednio $0,5$ i $0,7 \text{ [mol/dm}^3]$. W punkcie 3.2.3.2 pracy zwrócono uwagę na fakt, że oba procesy przebiegają w tym samym czasie równym 420 minut. Jak widać na Rys. 33 otrzymane refleksy obu próbek pokrywają się ze wzorcem $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$, nie ma też przesunięć sygnałów w kierunku niższych czy wyższych wartości kąta 2θ . Średnia wielkość średnicy krystalitu w obu przypadkach wyznaczona z najwyższego piksu wynosi $d=117 \text{ nm}$. Nikiel w odróżnieniu od kobaltu nie wytwarza w procesie odwodnienia (suszenie, kalcynacja) trwałych tlenków, możliwy pojawiający się związek $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pod działaniem tlenu z powietrza uległ prawdopodobnie przejściu w nietrwały uwodniony tlenek $\text{NiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, który nie powodował zmian w rozmiarze komórki elementarnej.

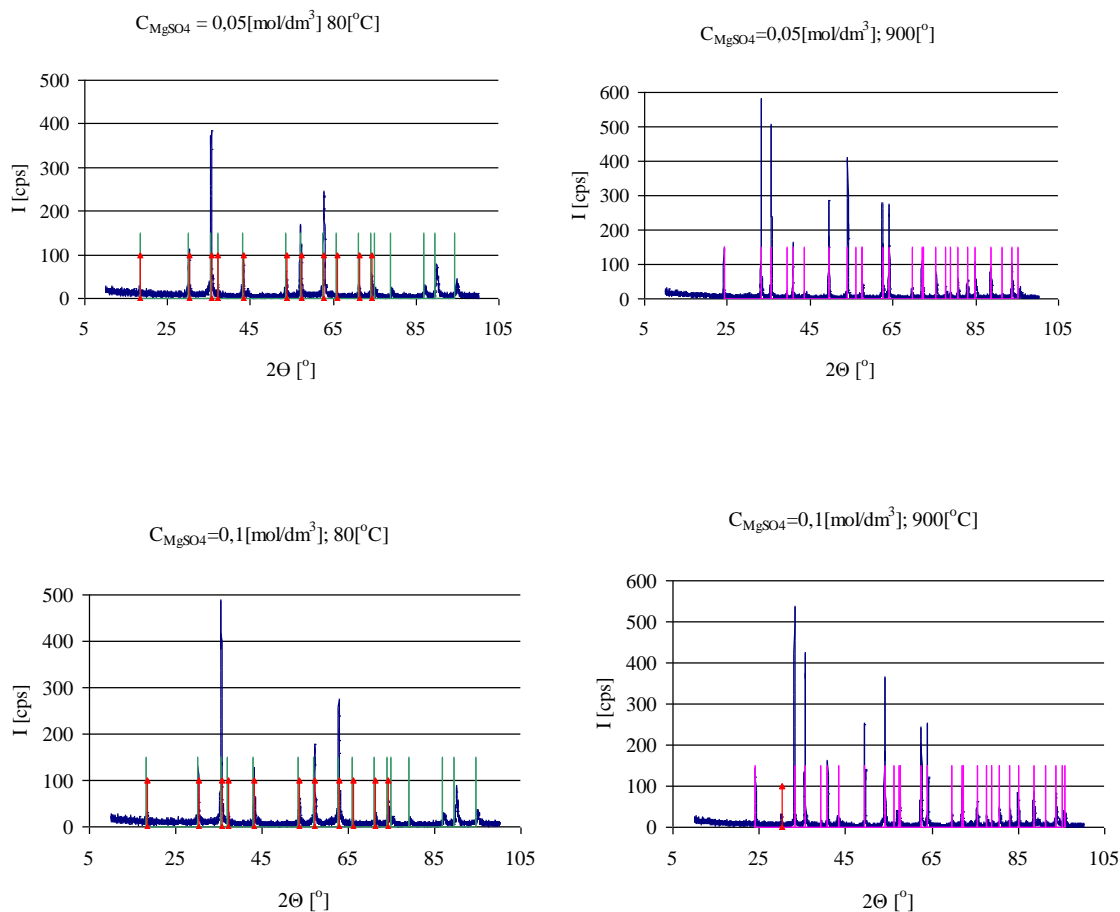


Rys. 33. Dyfraktogramy ferrytów $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$ kalcynowanych w 900°C dla stężeń wejściowych $0,5$ i $0,7 \text{ mol/dm}^3$, kolorem różowym oznaczono wzorec $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$

CoSO_4 :

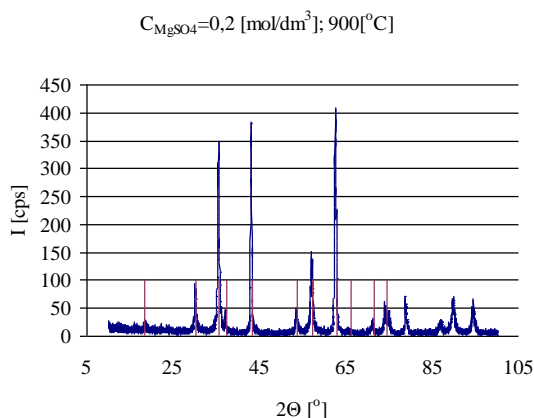
5.3. Analiza instrumentalna ferrytu właściwego MgFe_2O_4

Ferryt żelazowo-magnezowy strącano dla stałych parametrów $V_g=80$ l/h, $T=80$ i $C_{0\text{FeSO}_4}=0,05$ mol/dm³ oraz dla zmiennego parametru stężenia wejściowego $\text{MgSO}_4 = 0,05$; 0,1 oraz 0,2 mol/dm³. Analiza XRD dowodzi, że po zakończeniu procesu strącania, wysuszeniu próbki w 105°C przez 6 h, uzyskuje trzy dobrze wykrystalizowane substancje. Dla pierwszych dwóch stężeń MgSO_4 równych 0,05 i 0,1 mol/dm³ po zakończeniu procesu współstrącania otrzymuje się magnetyt domieszkowany jonami magnezu, czego dowodzi również analiza XRD tych samych związków kalcynowanych uprzednio w temperaturze 900°C Rys 34. W wysokiej temperaturze magnetyt ulega przemianie fazowej w hematyt. Wzorzec magnetytu i ferrytu MgFe_2O_4 posiadają refleksy o bardzo zbliżonych lub pokrywających się wzajemnie kątach 2θ . Dlatego też nie można jednoznacznie stwierdzić, że w przypadku obu próbek na poziomie $T=80^\circ\text{C}$ nie istnieje także faza MgFe_2O_4 . Na dyfraktogramie czwartym ($C_{0\text{MgSO}_4}=0,1$, kalcynacja 900°C) przy kącie $2\theta = 30,22^\circ$ zauważalny jest niski pik pochodzący od MgFe_2O_4 , w tej temperaturze nie jest możliwa obecność magnetytu, a jedynie ferrytu, który wykazuje większą stabilność [75].



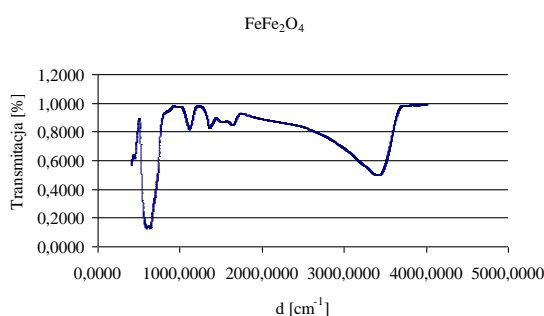
Rys. 34. Dyfraktogramy próbek otrzymywanych w $T=80^\circ\text{C}$ i kalcynowanych w 900°C dla stężeń wejściowych MgSO_4 : 0,05 i 0,1 mol/dm³, kolorem zielonym oznaczono wzorzec FeFe_2O_4 , czerwonym MgFe_2O_4 , różowym Fe_2O_3

Dopiero użycie wejściowego stężenia $C_{0MgSO_4} = 0,2 \text{ mol/dm}^3$ i kalcynacja próbki w $T=900^\circ\text{C}$ powoduje wykształcenie się dobrze wykrystalizowanego związku MgFe_2O_4 (Rys. 35).



Rys. 35. Dyfraktogram ferrytu MgFe_2O_4 kalcynowanego w $T=900^\circ\text{C}$

W celu dokładniejszej interpretacji próbki otrzymanej w procesie, w którym stężenie wejściowe $C_{0MgSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, poddano ją analizie FTIR.



Rys. 36 Analiza FTIR

Rys. 36 przedstawia charakterystyczne piki odpowiadające drganiom poszczególnych wiązań. Pierwsze załamanie krzywej przy 437 cm^{-1} opowiada wiązaniu $\text{Fe}^{2+} - \text{O}$, natomiast drugie przy 575 cm^{-1} przypisuje się $\text{Fe}^{3+} - \text{O}$ [76, 77, 78]. Ostatni wyraźny sygnał dla 3380 cm^{-1} jest charakterystyczny dla wody zaabsorbowanej na powierzchni próbki. Pozostałe sygnały prawdopodobnie, jak to miało miejsce w przypadku omawiania próbki getytu domieszkowanego jonami Al^{3+} , są dowodem na zaabsorbowanie jonów SO_4^{2-} z roztworu [62]. Gdyby w lukach oktetadrycznych zamiast Fe^{2+} obecne były jony Mg^{2+} pojawiłyby się sygnały przy długościach fal w zakresie $640 - 720 \text{ cm}^{-1}$ charakterystyczne dla drgań wiązania $\text{Mg}-\text{O}$ [79]. Magnetyt poddany analizie FRIT jest domieszkowany w niewielkim stopniu przez jony Mg^{2+} , świadczą o tym piki pochodzące od drgań wiązań $\text{Fe}^{2+} - \text{O}$ i $\text{Fe}^{3+} - \text{O}$, ponieważ są one przesunięte w kierunku mniejszych wartości długości fali $d \text{ cm}^{-1}$ [63].

Dodatkowo korzystając z normy [80] wyznaczono zawartość jonów magnezu w trzech suchych próbkach i podjęto próbę wyprowadzenia wzorów empirycznych otrzymanych substancji. Wyniki zestawiono w Tabeli 20. Mimo wprowadzonej stechiometrycznych

stosunków Fe : Mg = 4,5 : 1 na początku reakcji, otrzymujemy magnetyt domieszkowany magnezem, dopiero stosunek Fe : Mg = 1 : 1 w mieszaninie wejściowej daje po wyprężeniu w 900°C związek, którego sygnały pokrywają się z refleksami ferrytu Fe₂O₃·MgO.

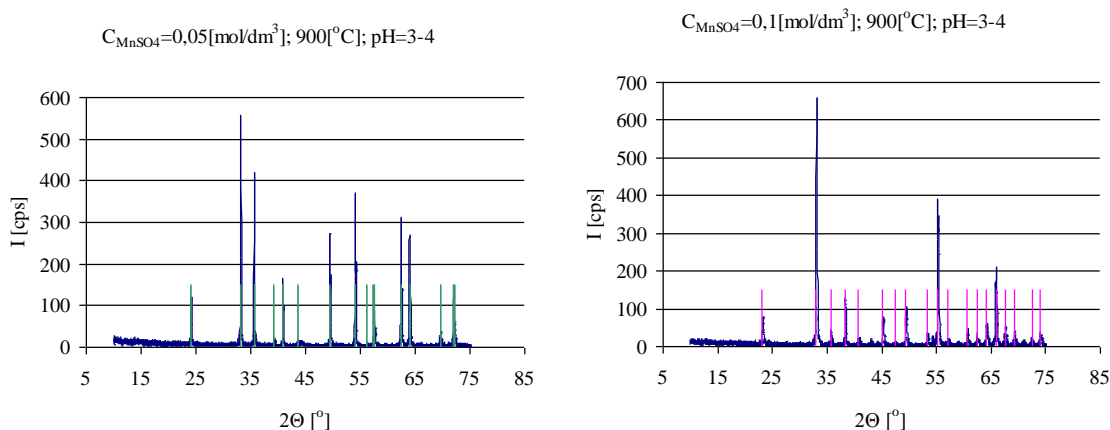
Tabela 20. Wzory empiryczne dla różnych stosunków wagowych Fe²⁺ : Mg²⁺ w mieszaninie wejściowej

stosunek wagowy Fe ²⁺ : Mg ²⁺ w mieszaninie wejściowej	udział Mg w suchej próbce [% wag.]	wzór empiryczny
4,5 : 1	3,2	Fe ₂ O ₃ ·(Mg _{0,7} Fe _{0,3})O
2,3 : 1	5,7	(Fe _{1,76} Mg _{0,24})O ₃ ·(Mg _{0,9} Fe _{0,1})O
1 : 1	12,15	(Fe _{1,78} Mg _{0,22})O ₃ ·MgO

W literaturze istnieją badania, które opisują, że kationy nie będące żelazem zajmują luki oktaedryczne [81], co potwierdza próbka dla której wejściowy stosunek Fe²⁺ : Mg²⁺ = 4,5 : 1. Inne prace wskazują na to, iż kationy te mogą zapełniać pozycje oktaedryczne jak i tetraedryczne [82, 83]. W niniejszej pracy są to związki: magnetyt domieszkowany Mg²⁺ (Fe_{1,76}Mg_{0,24})O₃·(Mg_{0,9}Fe_{0,1})O oraz ferryt żelazowo – magnezowy (Fe_{1,78}Mg_{0,22})O₃·MgO. Ostatni z nich ze względu na swoją budowę określony spinelem pośrednim, ze względu na obsadzenie obu luk okta- i tetraedrycznych jonami magnezu.

5.4. Analiza instrumentalna MnFe₂O₄ i (Fe_{1-x}Mn_x)₂O₃

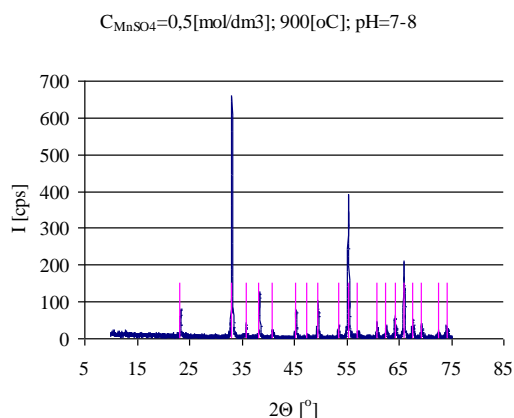
Wszystkie związki bez względu na pH środowiska, w jakim były otrzymane wykazywały dużą bezpostaciowość, dlatego też każdy z nich poddano kalcynacji w T=900°C. W środowisku kwaśnym dla stężenia wejściowego MnSO₄ równego 0,05 mol/dm³ analiza XRD wykazała, że otrzymany związek to hematyt domieszkowany jonami Mn²⁺, natomiast dla C_{MnSO₄}=0,1 mol/dm³ tlenek mieszany określany jako bixbyit (Fe_{1-x}Mn_x)₂O₃. Można z tego wyciągnąć wnioski, że w pierwszym przypadku tuż po strąceniu otrzymano niewykryształizowany magnetyt domieszkowany jonami manganu (Rys. 37)



Rys. 37. Dyfraktogramy próbek otrzymywanych w T=80°C i pH=3-4 oraz kalcynowanych w 900°C dla stężeń wejściowych MnSO₄: 0,05 i 0,1 mol/dm³, kolorem zielonym oznaczono wzorzec Fe₂O₃, różowym (Fe_{1-x}Mn_x)₂O₃

Podwojona ilość Mn^{2+} w roztworze wejściowym w niskim pH prowadzi do otrzymania tlenku mieszanego. Prawdopodobnie w czasie trwania procesu strącania powstaje wodorotlenek $Mn(OH)_2$, który utlenia się do $MnO \cdot OH$ (manganit) lub już na tym poziomie tworzy hydroksytlenek mieszany $(Fe_{1-x}Mn_x)O \cdot OH$. Następnie w procesie godzinowego kalcynowania w $T=900^\circ C$ ulega przemianie fazowej w tlenek mieszany $(Fe_{1-x}Mn_x)_2O_3$. Można to porównać do mechanizmu przemian fazowych dla getytu lub lepidokrokitu.

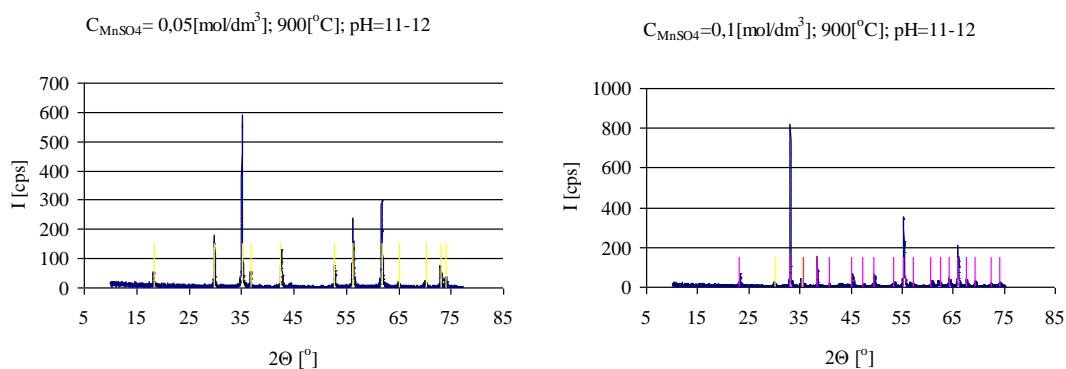
W środowisku obojętnym istnieje podobna sytuacja, z tym że stężenie wejściowe wynosiło $C_{MnSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, czyli $Fe^{2+}:Mn^{2+} = 2:1$. Większe stężenie jonów OH^- prowadzi do tego samego mechanizmu powstawania tlenku mieszanego (Rys. 38).



Rys. 38. Dyfraktogram próbki otrzymanej w $T=80^\circ C$ i $pH=7-8$ oraz kalcynowanej w $900^\circ C$ dla stężenia wejściowego $MnSO_4$: $0,05 \text{ mol/dm}^3$, kolorem różowym $(Fe_{1-x}Mn_x)_2O_3$

Zmieniając środowisko na silnie zasadowe dla stężenia początkowego $MnSO_4$ równego $0,05 \text{ mol/dm}^3$, otrzymano ferryt żelazowo – manganowy. Przy $pH=11-12$ i stosunku $Fe^{2+}:Mn^{2+}=2:1$ w strącanym roztworze powstają zarodki $Fe_2O_3 \cdot MnO$. Przy wysokim pH może powstać $Mn(OH)_2$, jednak nie w tak dużej ilości, aby zakłócił proces powstawania zarodków ferrytu. Wodorotlenek manganu (II) w środowisku silnie zasadowym nie ulega dalszemu utlenieniu do hydroksytlenku. $Mn(OH)_2$ w procesie kalcynacji przekształca się w tlenek MnO , co daje jeszcze większą możliwość powstania ferrytu $Fe_2O_3 \cdot MnO$ [38].

Ponownie przy nadwyżce jonów Mn^{2+} w środowisku silnie zasadowym, przy stosunku $Fe^{2+}:Mn^{2+}=1:1$ w mieszaninie wejściowej, powstaje tlenek $(Fe_{1-x}Mn_x)_2O_3$ [84, 85]. Mechanizm przekształcenia fazowego opierać się może na tej samej zasadzie, jak w środowisku kwaśnym. Z tym, że powstający $Mn(OH)_2$ w środowisku alkalicznym może utlenić się w obecności tlenu powietrza do postaci Mn_2O_3 . W tym samym czasie może zajść reakcja z żelazem: $Fe(OH)_2$ utleni się do hematytu Fe_2O_3 . Istnieje też możliwość, że od razu pod wpływem dużego stężenia jonów OH^- powstanie wodorotlenek mieszany $(Fe_{1-x}Mn_x)(OH)_2$, który zostanie w czasie reakcji współstrącania utleniającego przekształcony w amorficzny $(Fe_{1-x}Mn_x)_2O_3$, który po kalcynacji staje się w pełni krystaliczny (Rys. 39).



Rys. 39. Dyfraktogramy próbek otrzymanych w $T=80^{\circ}\text{C}$ i $\text{pH}=11-12$ oraz kalcynowanych w 900°C dla stężeń wejściowych MnSO_4 : 0,05 i 0,1 mol/dm^3 , kolorem żółtym oznaczono wzorec MnFe_2O_4 , różowym $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_3$

W obecnie dostępnej literaturze bixbyitu nie jest związkiem często badanym i interpretowanym jeśli chodzi o jego własności magnetyczne. Dlatego też w niniejszej pracy wykonano badania na magnetometrze MPMS-5 produkcji Quantum Design. Jest to uniwersalna platforma do pomiarów magnetycznych w zakresie pól magnetycznych od 0 do 5.5 T i temperaturze od 1.9 do 400 K.

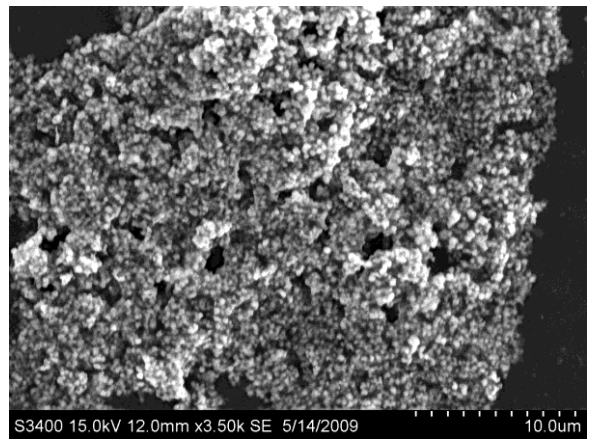
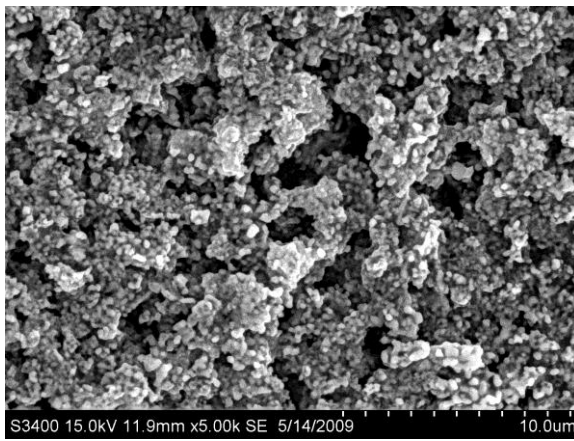
Właściwości magnetyczne zależne są o typu, składu związku, a także od wielkości krystalitu. Do badań wykorzystano dwa tlenki mieszane żelazowo – manganowe, otrzymane dla dwóch różnych wartości pH: 7-8 oraz 11-12. Zawartość żelaza całkowitego, manganu oraz tlenu, a także pomiar wielkości krystalitu uzyskano dzięki analizie SEM – skaningowej mikroskopii elektronowej. Badania przeprowadzono na mikroskopie firmy HITACHI model S-3400N z mikroanalizatorem rentgenowskim EDS. Wszystkie wykresy i zdjęcia SEM umieszczono w rozdziale „Tabele i wykresy”.

Empiryczne wzory dla bixbyitu oraz średnią wielkość krystalitów zestawiono w Tabeli 21.

Tabela 21. Charakterystyka bixbyitu

wzór empiryczny	średnia wielkość krystalitu (równanie Scherrera) [nm]	średnia wielkość cząstki (pomiar SEM) [nm]
$(\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})_2\text{O}_3$	41	266
$(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})_2\text{O}_3$	51	393

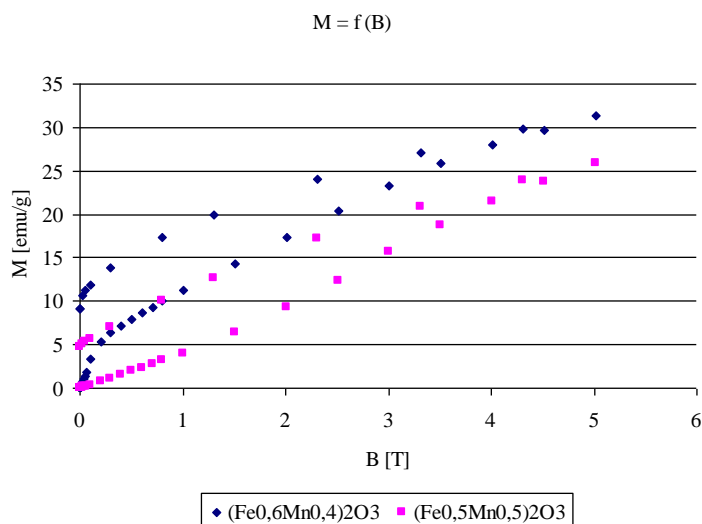
Wyniki dla SEM są 6 i 8 krotnie większe od tych uzyskanych z pomiaru głównego refleksu na dyfraktogramie XRD. Różnice te wynikają z tego, iż małe cząstki (Rys. 40) zachodzą na siebie, stanowiąc tło cząstki, którą mierzymy. Na zdjęciu wyraźnie widać tworzące się agregaty (jaśniejsze miejsca), które stanowią aglomeraty porowatej substancji (ciemne, większe pola) [86].



Rys. 40. Zdjęcia z mikroskopu skaningowego dla próbek $(\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})_2\text{O}_3$ oraz $(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})_2\text{O}_3$

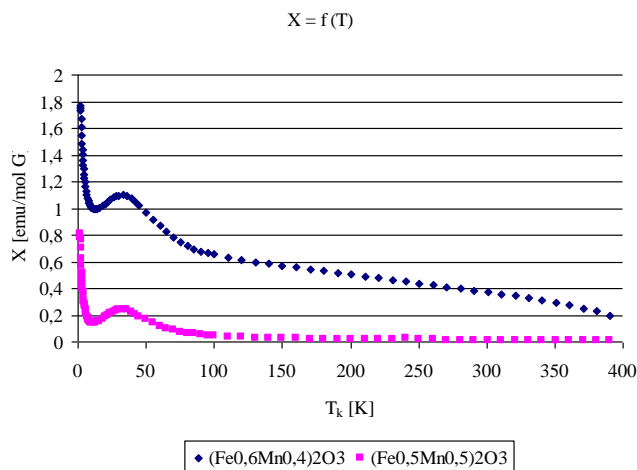
Dla obu próbek wykreślono pierwotną i wtórną krzywą namagnesowania w zmiennym polu o zakresie 0 – 5 T (Rys. 41). Pomiary wykonywano w temperaturze 1,7 K.

Dla próbki $(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})_2\text{O}_3$ namagnesowanie maksymalne przyjmuje wartość 31 emu/g. Natomiast dla $B = 0$ T, wartość namagnesowania resztkowe, czyli stałego jest równa 9 emu/g. Związek $(\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})_2\text{O}_3$, dla $B = 5$ T posiada namagnesowanie maksymalne równe 26, a resztkowe 4,5 emu/g.



Rys. 41 Zależność namagnesowania od temperatury dla dwóch tlenków mieszanych $(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})_2\text{O}_3$ i $(\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})_2\text{O}_3$

Przebieg krzywej molowej podatności magnetycznej w funkcji temperatury, przedstawia zmiany właściwości magnetycznych danej substancji w zależności od temperatury układu (Rys. 42, Tabela 22).



Rys. 41 Zależność molowej podatności magnetycznej od temperatury dla dwóch tlenków mieszanych $(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})_2\text{O}_3$ i $(\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})_2\text{O}_3$

Tabela 22. Zestawienie własności magnetycznych bixbytu $(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})_2\text{O}_3$ i $(\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})_2\text{O}_3$

związek / typ magnetyzmu	$(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})_2\text{O}_3$		$(\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})_2\text{O}_3$	
	X [emu/mol·G]	T_k [K]	X [emu/mol·G]	T_k [K]
paramagnetyzm	$2,6 \cdot 10^{-3} - 1,4 \cdot 10^{-3}$	1,7 - 14	$8 \cdot 10^{-4} - 1,5 \cdot 10^{-4}$	1,7 - 14
antiferromagnetyzm	$1,4 \cdot 10^{-3} - 1,6 \cdot 10^{-3}$	14 - 33	$1,5 \cdot 10^{-4} - 2,4 \cdot 10^{-4}$	14 - 33
ferromagnetyzm	$1,6 \cdot 10^{-3} - 0,2 \cdot 10^{-3}$	33 - 400	$2,4 \cdot 10^{-4} - 9,4 \cdot 10^{-6}$	33 - 400

Obie krzywe $M = f(B)$ oraz $X = f(T_k)$ dla $(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})_2\text{O}_3$ i $(\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})_2\text{O}_3$ mają podobne przebiegi. Jednak dla $(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})_2\text{O}_3$ namagnesowanie maksymalne i reszkowe (stałe) są większe. Jest to związane z większą zawartością żelaza trójwartościowego. Biorąc pod uwagę oba związki bixbytu w temperaturze 1,7 K wartości M_{max} i M_r osiągają niskie wartości. Ponadto oba przebiegi krzywych namagnesowania są proporcjonalne do zewnętrznego, zmiennego pola magnetycznego, co jest cechą charakterystyczną dla paramagnetyków [87].

Wykres molowej podatności magnetycznej (Rys. 41) określa jak zmieniają się własności magnetyczne od temperatury. Ponownie przebiegi obu krzywych są podobne, z tą różnicą, że dla bixbytu $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_3$, dla którego $x=0,4$, wartość X osiąga większe wartości w całym zakresie temperatur. W przedziale bardzo niskich temperatur, wraz ze wzrostem temperatury, molowa podatność magnetyczna spada. Znikoma podatność magnetyczna $X \ll 1$ jest odpowiednia dla paramagnetyków, co jest potwierdzeniem zachowania bixbytu w zewnętrznym polu magnetycznym przy $T=1,7$ K (Rys. 40) [87]. Dalszy wzrost temperatury do 33K jest równoczesny ze wzrostem X , co świadczy o własnościach antiferromagnetycznych. Po przekroczeniu $T_N=33$ K dla obu związków wzrost temperatury skutkuje fluktuacjami temperaturowymi sieci krystalicznej, wartość X maleje najpierw dość wyraźnie do temperatury 100K, po jej przekroczeniu krzywa dla bixbytu, dla którego $x=0,4$,

maleje powoli i w temperaturze 400K osiąga tzw. temperaturę Curie. W przypadku $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_3$ dla $x=0,5$ wartości X praktycznie są stałe od 150K. W tym punkcie związek $(\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})_2\text{O}_3$ ma swoją temperaturę Curie.

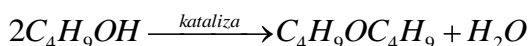
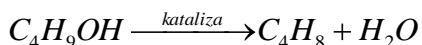
5.5 Wykorzystanie ferrytów CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 oraz tlenku mieszanego $(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})_2\text{O}_3$ w reakcji katalitycznej 1-butanolu.

Reakcje katalityczne przeprowadzono w reaktorze kwarcowym umieszczonym w pionowym piecu Termolyne Tube Furnance typu F21100. Alkohol 1-butanol był dozowany w ilości $3 \text{ cm}^3/\text{h}$ pompą dozującą Medipan 610-2. Produkty katalizy oznaczono wykorzystując chromatograf gazowy INCO-505. Trzy złoża katalityczne o objętości 3 cm^3 utworzono z CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 oraz $(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})_2\text{O}_3$ wybierając po uprzedniej analizie sitowej ziarna z zakresu 0,6 – 1,2 mm.

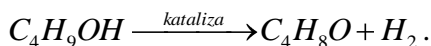
Każda z katalitycznych reakcji dała następujące główne produkty: buten, eter butylowy, aldehyd masłowy, keton dipropylowy oraz maślan butylu. Wyniki zestawiono w Tabeli 23.

Trzy pierwsze produkty otrzymano w reakcjach:

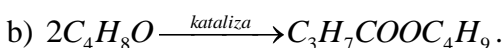
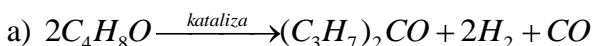
a) dehydratacji



b) odwodornienia



Ostatnie dwa związki są wynikiem kondensacji butanolu:



Dla obu związków posiadających mangan kataliza była przeprowadzana od 340 do 480°C, dla CoFe_2O_4 proces zakończono na temperaturze 460°C, ze względu na zachodzący kraking. Celem katalizy było uzyskanie ketonu dipropylowego o selektywności mieszczącej się w zakresie 70 – 95%. Dla wszystkich związków istnieje wyraźna zależność wzrostu selektywności wraz z podwyższaniem temperatury układu.

Tlenek mieszany $(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})_2\text{O}_3$ uzyskał wysoką wartość współczynnika selektywności dla ketonu dipropylowego mieszczącą się w przedziale 64-69% dla temperatury 450 – 470°C. Współczynnik efektywności wyniósł w tym przypadku około 45%, co wskazuje, że tylko trzy z pięciu możliwych związków powstało na końcu procesu katalizy: buten, keton i butanal. Te same produkty pojawiły się w przypadku użycia MnFe_2O_4 jako katalizatora. Jednakże rozłożenie butanolu do ketonu wymagało wyższej temperatury

470-480°C, co przełożyło się na wyższą wartości selektywności S=68-70% i niższą wartość współczynnika efektywności E=41%. Ścisłej rzecz ujmując dla obu związków selektywność butanolu wynosi odpowiednio dla $(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})_2\text{O}_3$ S=69% w T=450°C i MnFe_2O_4 S=70% w T=470°C przy podobnych współczynnikach efektywności, kolejno: E=43 i 41%. Porównując oba związki, dają one praktycznie te same wartości S i E. Dla takiego zestawienia należy również porównać stopnie konwersji. Dlatego też bixbyit okazał się lepszym katalizatorem, gdyż wykazuje wyższy stopień przemiany 1-butanolu, wynoszący 63%.

Ostatni z trzech katalizatorów CoFe_2O_3 daje najslabsze wyniki. Nawet w wysokiej temperaturze 460°C, selektywność jest niska i wynosi zaledwie 34% dla głównego produktu. Dodatkowo powstaje wiele związków ubocznych m.in. woda oraz takich, które posiadają w swojej budowie mniej niż cztery atomy węgla. Wartość S dla produktów ubocznych w przypadku ferrytu kobaltowo – żelazowego wynosiła 52%, podczas gdy dla $(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})_2\text{O}_3$ oraz MnFe_2O_4 mieściła się w granicach 10-15%.

Tabela 23 Wyniki katalizy 1-butanolu na złożach katalitycznych: $(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$, MnFe_2O_4 oraz CoFe_2O_4

katalizator	temp. [°C]	stopień konwersji [%]	selektywność [%]						efektywność [%]					
			buten	eter butylowy	aldehyd masłowy	keton dipropylowy	maślan butylu	pozostałe	buten	eter butylowy	aldehyd masłowy	keton dipropylowy	maślan butylu	pozostałe
1*	450	63	9	-	10	69	-	12	6	-	6	43	-	8
	460	69	7	-	12	67	-	14	5	-	8	46	-	10
	470	74	8	-	13	64	-	15	6	-	10	47	-	11
2*	470	58	6	-	15	70	-	9	3	-	9	41	-	5
	480	60	5	-	17	68	-	10	3	-	10	41	-	6
3*	460	93	3	-	11	34	-	52	3	-	10	32	-	48

* 1) $(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$; 2) MnFe_2O_4 ; 3) CoFe_2O_4

Dobór odpowiedniego katalizatora w procesie katalizy heterogenicznej odbywa się często na drodze eksperymentalnej. Należy jednak brać pod uwagę najważniejsze podstawy teoretyczne: teorię Taylora oraz Baładina. Pierwsza z nich zakłada, że reakcje zachodzą na centrach aktywnych, które nie są jednorodne, ze względu na budowę: np. istnienie defektów sieci krystalicznej. Dlatego też nie wszystkie z nich będą jednakowo aktywne. Teoria Baładina zakłada, że miejsce aktywne to zbiór kilku centrów aktywnych tzw. multiplet. Kataliza zachodzi, jeśli są spełnione dwie zasady: *zgodności geometrycznej* – między odległościami wiązań cząsteczek w reagentach a odległościami atomów katalizatora muszą

zachodzić określone zależności, oraz zasada *zgodności energetycznej* istniejąca między powstającymi i pękającymi wiązaniami a własnościami adsorpcyjnymi kontaktu [88,3]

Katalizatory, aby spełniały swoją funkcję, muszą posiadać tak zwane centra aktywne.

Rozróżniamy trzy centra aktywne:

- a) kwasowe Brönsteda – substancja jest donorem protonów;
- b) kwasowe Lewisa – substancja jest akceptorem pary elektronowej, związane jest to z tworzeniem lub zrywaniem wiązania koordynacyjnego;

Katalizatory posiadające powyższe centra, są zdolne do przeprowadzania m.in. reakcji izomeryzacji, krakingu, alkilowania, hydratacji czy dehydratacji;

- c) oksydacyjno - redukcyjne, elektron przechodzi od katalizatora do substratu;

W tym przypadku centra aktywne biorą czynny udział w procesach takich jak: uwodornianie, utlenianie, odwodornienie; [88]

W niniejszej pracy mamy do czynienia z ferrytami: kobaltowym i manganowym, oraz tlenkiem mieszanym manganowo – żelazowym. W każdym ze związków występuje inny kation, który wg [89] może być koordynacyjnie niezapełniony i w związku z tym może pełnić funkcję kwaśnego centra aktywnego Lewisa lub oksydacyjno – redukcyjnego. Kationy Co^{2+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} pochodzą z grupy przejściowej układu okresowego, zatem posiadają niezapełnioną powłokę „d”, co sprawia, że są podatne na tworzenie kompleksów oraz wykazują niską energię potrzebną do oderwania elektronu z powłoki. Kationy występujące w przeanalizowanych katalizatorach posiadają następującą strukturę elektronową:

Co^{2+} : $[\text{Ar}] 3d^7$ – trzy niesparowane elektrony,

Mn^{2+} : $[\text{Ar}] 3d^5$ – pięć niesparowanych elektronów,

Mn^{3+} : $[\text{Ar}] 3d^4$ – cztery niesparowane elektrony oraz wolna luka elektronowa [90].

Można stąd wywnioskować, iż ferryty będą posiadały kwaśne centra aktywne utleniająco – redukcyjne, natomiast katalizator posiadający Mn^{3+} dodatkowo może być akceptorem pary elektronowej, czyli posiadać kwaśne centra aktywne Lewisa. On też będzie wykazywał większą aktywność katalityczną aniżeli ferryt żelazowo – kobaltowy i żelazowo – manganowy.

Zakładając, że każdy katalizator posiada centra redukcyjno – utleniające należy przeanalizować ich wartości potencjału redox. Analizując kationy mamy:

$$\text{Co: } \text{Co}^{2+} / \text{Co}^0 = -0,277 \text{ [V]}$$

$$\text{Mn: } \text{Mn}^{2+} / \text{Mn}^0 = -1,18 \text{ [V]}$$

$$\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{2+} = -1,50 \text{ [V] [111]}$$

Im bardziej ujemny jest potencjał standardowy, tym kation łatwiej oddaje elektrony, czyli ma większą moc redukującą.[91]

Podsumowanie

Tlenki, hydroksytlenki, ferryty żelaza (III) można otrzymywać z siarczanu żelaza (II), który w przypadku niniejszej pracy był pozyskiwany z odpadu powstającego z produkcji bieli tytanowej. Utlenianie strącające w porównaniu z innymi metodami jest metodą bezodpadową i nie wymaga dużych nakładów finansowych zarówno na surowce jak i na wyposażenie sprzętowe. Otrzymane produkty nie są zanieczyszczone obcymi związkami, jak ma to miejsce np w metodzie zol-żel czy membranowej.

Każdy opisany w pracy tlenek czy hydroksytlenek żelaza (III) można strącić jako związek dobrze wykryształizowany stosując przy tym odpowiednio dobrane parametry procesu.

Opisane w pracy produkty strącania utleniającego cechuje różnorodność zastosowań. Grupa barwnych hydroksytlenków i tlenków żelaza (III) może być wykorzystywana jako podstawa do otrzymywania past i proszków pigmentowych ze względu na szeroką gamę kolorystyczną, odporność na działanie UV, a także na modyfikację barwy poprzez wprowadzenie do ich struktury obcych jonów takich jak glin.

Oprócz własności magnetycznych, które zostały przebadane i zreferowane w wielu pracach, ferryty mogą również służyć jako adsorbenty oraz z dużym powodzeniem jako złoża katalityczne.

6. Dodatki – opis metod instrumentalnych

6.1. Spektroskopia

6.1.1. Spektroskopia w ultrafiolecie i świetle widzialnym UV-VIS (z ang. ultraviolet and visible spectroscopy)

Spektrofotometria UV-VIS dotyczy promieniowania UV – w nadfiolecie (długość fali 200 – 380 nm) oraz w świetle widzialnym VIS (380 – 780 nm), które jest najbardziej rozpowszechnione w analizie chemicznej. Aparaty dokonujące pomiarów przy takich zakresach promieniowania nazywa się spektrofotometrami. Pomiar polega na zarejestrowaniu wartości zaadsorbowanego promieniowania przez barwny układ, spełniający następujące prawa [92]:

- **Beera**: natężenie promieniowania padającego (I_o) jest równe sumie natężeń promieniowania zaadsorbowanego (I_a), odbitego i rozproszonego (I_r) oraz przechodzącego swobodnie przez roztwór (I_t):

$$I_o = I_a + I_r + I_t$$

- **Lamberta**: natężenie światła monochromatycznego (I_t) po przejściu przez ośrodek jednorodny jest proporcjonalne do natężenia światła padającego (I_o):

$$I_t = T \cdot I_o$$

gdzie T: jest wartością transmitacji, przepuszczalności;

- **Lamberta – Beera**: adsorbancja (A) jest wprost proporcjonalna do stężenia roztworu (c) oraz grubości warstwy adsorbującej (l):

$$A = a \cdot c \cdot l$$

gdzie a: współczynnik adsorpcji światła;

- **addytywności adsorbancji** – jeśli w roztworze znajduje się więcej substancji adsorbujących to A całkowita jest równa sumie adsorbancji poszczególnych składników:

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n$$

Pomiar i aparatura

Układ pomiarowy spektrofotometru w zakresie światła widzialnego składa się z :

- źródła prądu, który stanowi lampa z włóknem wolframowym, którego natężenie reguluje tzw. przesłona irysowa;
- monochromator zaopatrzony w pryzmat lub siatkę dyfrakcyjną;
- uchwyt z kuletą na substancję badaną;
- detektor zamieniający energię świetlną w elektryczną, najczęściej jest to fotokomórka lub fotodioda;

W spektrofotometrii widzialnej przed przystąpieniem do pomiaru należy ustalić maksymalną długość fali, którą adsorbuje dana substancja. Mamy wtedy pewność, że pomiar będzie charakteryzował się dużą dokładnością i czułością. Pomiar adsorbancji cieczy, gazów ciał stałych wykonuje się poprzez napełnienie odpowiednich kuwet. W wielu przypadkach w aparatach stosuje się również kuwety odniesienia, w których umieszcza się rozpuszczalnik.

Roztwory robocze przygotowuje się poprzez odpowiednie rozcieńczenie roztworu podstawowego. Na ich podstawie ustala się krzywą wzorcową, która służy do obliczeń stężenia oznaczanej substancji. Prostoliniowy przebieg krzywej wzorcowej świadczy o spełnieniu przez układ prawa Beera [93].

6.1.2. Spektroskopia w podczerwieni, spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fourier'a - IR, FTIR (Infrared Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

Spektroskopia w podczerwieni IR wykorzystuje istnienie energii oscylacyjno – rotacyjnej cząstek. Obszar podczerwieni dzieli się na trzy zakresy [93]:

- bliską ($12800 - 3333 \text{ cm}^{-1}$);
- średnią ($3333 - 333 \text{ cm}^{-1}$);
- daleką ($333 - 33,3 \text{ cm}^{-1}$).

Do celów analizy chemicznej najbardziej użyteczny jest zakres podczerwieni średniej, ponieważ w tym obszarze obserwuje się charakterystyczne pasma podstawowe. Substancje poddane działaniu promieniowania IR absorbują część energii przez obecne w cząstce układy atomów, które zwiększają swoją energię oscylacyjno – rotacyjną, czego wynikiem jest powstawanie widma. Cechą charakterystyczną widma jest pasmo absorpcyjne, które opisywane jest następującymi zmiennymi [93]:

- położeniem (punkt na osi OX określony długością fali [μm] lub liczbą falową [cm^{-1}]);
- natężeniem (punkty na osi OY określone jako miara ilości zaabsorbowanej energii);
- kształt (obrys pasma, przedstawiany jako wąski, szeroki, ostry).

Znajomość wszystkich zmiennych odgrywa podstawową rolę w analizie jakościowej, natomiast wiedza na temat natężenia przydaje się głównie w analizie ilościowej.

Pomiar i aparatura

Układ pomiarowy IR składa się z następujących elementów [93]:

- źródła promieniowania, który stanowi włókno Nernsta (mieszanina pierwiastków ziem rzadkich) lub węgiel krzemu;
- układu optycznego składającego się z szeregu lusterek oraz monochromatora w postaci pryzmatu: NaCl, KBr lub CsI;
- badanej próbki;

- detektora zbudowanego z termoogniw;
- układu pomiarowo – rejestrującego.

Spektrofotometria służy do badania substancji gazowych, ciekłych i stałych. Gazy wtłaczane są do specjalnych kuwet wykonanych z metalu bądź szkła. Posiadają one okienka, które są przezroczyste dla promieniowania. Ciecze umieszczane są w kuwetach wykonanych z płytek kryształu łączonych teflonem. Ciała stałe natomiast rozpuszcza się w odpowiednim roztworze niepochlaniającym światła w danym zakresie. Często też stosuje się pastylki złożone z badanej substancji i KBr, stanowiącego matrycę.

Aby uzyskać prawidłowy wynik pomiaru należy zwrócić uwagę na parametry spektrofotometru takie jak: szerokość szczeliny czy atmosfera panująca w układzie. Azot, tlen i gazy szlachetne nie absorbują promieniowania IR, natomiast para wodna bądź CO₂ istniejące w powietrzu mogą być przyczyną błędów.

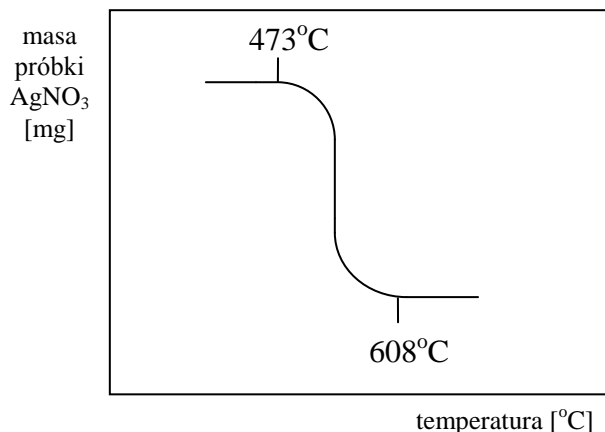
Obecnie produkowane są spektrofotometry IR z transformacją Fouriera (FTIR). Istotną różnicą jest występowanie monochromatora w postaci interferometru. Informacja widmowa otrzymywana jest z interferogramu za pomocą matematycznej analizy Fouriera wykonywanej przez komputer. Promieniowanie w metodzie FTIR obejmuje cały zakres (4000 – 400 cm⁻¹) i jest podzielone na dwie wiązki: stałą i zmienną. Powstająca różnica pomiędzy długościami dróg świetlnych powoduje zmianę intensywności czyli wyżej wspomniany interferogram [94]. Transformacja Fouriera przekształca go z domeny masowej w jeden punkt widma. Jedno przejście szeroko pasmowego promieniowania przez próbkę pozwala na rejestrację całkowitego widma w podczerwieni.

6.2. Analiza termiczna: termogravimetria – TG (Thermal Gravimetry), Termogravimetria różniczkowa - DTG (Differential Thermal Gravimetry)

Do najbardziej rozwiniętych metod analizy termicznej zalicza się termogravimetrię oraz termiczną analizę różnicową. Zasady metod są proste, dlatego znalazły one szerokie zastosowanie w badaniach właściwości różnych substancji organicznych jak i nieorganicznych. Metoda ta najczęściej stosowana jest do analizy próbek wykazujących zmiany masy podczas ogrzewania, zachodzące podczas reakcji chemicznej (rozkładu, utleniania albo redukcji) czy też przemiany fizycznej (parowania, sublimacji lub desorpcji). Udoskonalenie aparatury pozwoliło nie tylko na zastosowanie tych metod w analizie fazowej, lecz również na obserwację zmian kinetyki reakcji [95]. Obliczenia kinetycznych parametrów reakcji opierają się głównie na badaniu zmian energii lub masy w stałej temperaturze (warunki izotermiczne), albo w zmiennych temperaturach (warunki nieizotermiczne). Analiza prowadzona w stałej temperaturze ma duże znaczenie, jednak wykonuje się ją rzadko ze

względu na jej pracochłonność, dlatego w celu badań parametrów kinetycznych wykorzystuje się warunki nieizotermiczne [96].

Metoda termogravimetryczna polega na mierzeniu masy substancji w funkcji zmian temperatury. Krzywa TG przedstawia wykres zależności zmiany masy próbki jako funkcję temperatury bądź czasu. Do pomiarów wykorzystywane są termowagi, które umożliwiają ciągły zapis masy próbki podczas jej ogrzewania. Twórcą pierwszej termowagi był Clement Duval. Przykładową krzywą TG ilustruje Rys. 6. [95]



Rys. 6. Krzywa TG analizy AgNO₃ [95]

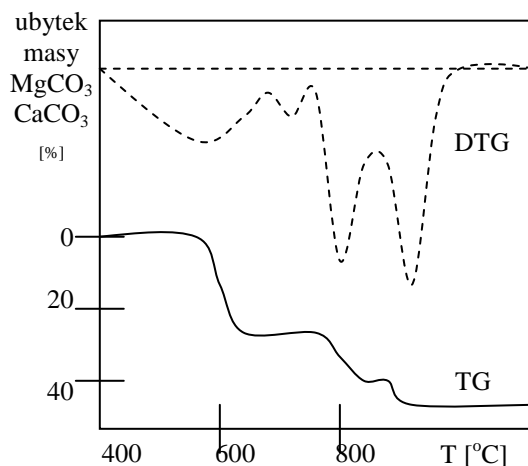
Zmiany masy próbki zachodzące równoległe ze zmianami cieplnymi dają dużo informacji o przemianach zachodzących w próbce. W termogravimetrii masa próbki (W) jest rejestrowana w sposób ciągły jako funkcja temperatury (T) lub czasu (t) [97]:

$$W = f(T) \text{ lub } W = f(t)$$

Często zamiast krzywych TG lub obok nich wykreśla się różniczkowe krzywe termogravimetryczne (DTG), będące pierwszą pochodną krzywej TG, zapisywaną jako funkcje temperatury lub czasu [97]:

$$dw/dt = f(T) \text{ lub } dw/dt = f(t)$$

Uzyskuje się w ten sposób serię pików, zamiast krzywej schodkowej, w których powierzchnia pików jest proporcjonalna do całkowitej zmiany masy próbki. Na Rys. 7. przedstawiono obie krzywe w przypadku analizy dwóch związków: MgCO₃ i CaCO₃. Okazuje się, że dogodniejsza do analizy jest krzywa DTG, ponieważ posiada wyraźne dwa maksima, natomiast na krzywej TG trudno wyróżnić obszary odpowiadające poszczególnym związkom [97].

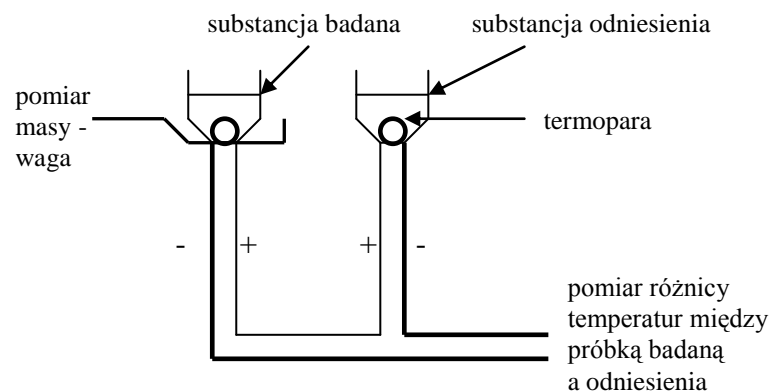


Rys. 7. Krzywe TG i DTG analizy termicznej $MgCO_3$ i $CaCO_3$ [97]

Pomiar i aparatura

Termograwimetr składa się z wagi o wysokiej czułości, pieca umożliwiającego ogrzewanie próbki do temperatury 1500-1800°C oraz układu dozowania gazów omywających próbkę. Pomiar TG zwykle prowadzi się w atmosferze utleniającej (O_2 lub powietrze) lub w atmosferze gazu obojętnego (N_2 lub Ar). W nowoczesnych aparatach można dokonać jednocześnie pomiaru TG oraz DTA [98].

W głównym elemencie termograwimetru, czyli piecu umieszcza się dwa tygły (najczęściej platynowe - odporne na wysokie temperatury i dobrze przewodzące ciepło), w których znajduje się substancja badana i substancja odniesienia. Do tygły przyłączone są termopary, za pomocą których mierzona jest temperatura. Termopara jest to element zbudowany z dwóch drutów z odpowiednio dobranych metali (np. platynowy i ze stopu platyny z rodem) (Rys. 8). Na styku metali powstaje różnica potencjałów (napięcie elektryczne) i na podstawie tej wielkości można określić temperaturę spoiny. Połączenie jednoimiennych gałęzi termopar pozwala na pomiar różnicy temperatury między nimi. Użycie wagi i umieszczenie na niej tygła z substancją badaną, pozwala na ciągłą rejestrację jej masy, co sprowadza się do wykreślenia zależności masy próbki od temperatury. W drugim tyglu umieszcza się podobną ilość substancji odniesienia, o zbliżonym cieple właściwym oraz takich właściwościach fizycznych, by jej temperatura w czasie ogrzewania pieca rosła analogicznie jak temperatura próbki badanej. Oprócz tego substancja ta w danym przedziale temperatur nie powinna ulegać żadnym przemianom energetycznym. Standardową substancją wzorcową jest tlenek glinu Al_2O_3 [98, 99].



Rys. 8. Schemat działania termogravimetru [99]

6.3. Dyfraktometria rentgenowska - XRD (X-Ray diffraction)

Rozważając oddziaływanie promieni rentgenowskich na materię, można wyróżnić trzy główne zjawiska:

- Emisja promieniowania rentgenowskiego, która zachodzi, gdy foton promieniowania padającego ma na tyle dużą energię, iż jest w stanie wybić elektron z wewnętrznych powłok elektronowych. Następuje wtedy wzbudzenie atomu, czego skutkiem jest emisja charakterystycznego dla niego fotonu promieniowania;
- Emisja niekoherentnego (niespójnego) promieniowania rozproszonego tzw. efekt Comptona jest spowodowany sprężystym zderzeniem fotonów promieniowania rentgenowskiego z elektronami atomów materii;
- Emisja koherentnego (spójnego) promieniowania rentgenowskiego. Elektrony atomu pod wpływem padających promieni X stają się samodzielnym źródłem promieniowania o tej samej długości fali co wiązka wzbudzająca. Jeśli rozpatrujemy ciało krystaliczne, które charakteryzuje się uporządkowaną strukturą, wówczas istnieje wiele źródeł (atomów), dających promienie o tej samej długości fal [100].

Oprócz promieni biegnących w kierunku pierwotnym, pojawiają się także takie, które są od niego odchylone, mówimy wtedy o promieniach ugiętych. Kat ugięcia, czyli kąt między wiązką pierwotną i ugiętą, zależy od kształtu i wielkości komórki elementarnej. Natomiast natężenie fali zależy od liczby, rodzaju oraz rozmieszczenia atomów wewnątrz komórki. Omówione zjawisko rozproszenia promieni X na atomach ciał krystalicznych i następującą po nim interferencją nazywamy *dyfrakcją* [100].

Pomiar i aparatura

W każdym dyfraktometrze źródłem promieniowania są różnej konstrukcji lampy o prostokątnym ognisku. Natężenie promienia charakterystycznego lampy musi być ściśle określone, zależy ono głównie od napięcia i natężenia prądu płynącego przez nią. W celu uzyskania pożądanej długości fali, anody lamp wykonane są z odpowiednich pierwiastków np.: Cr, Co, Fe, Ni, Cu, Mn, Mo, Ag [101].

Głównym elementem dyfraktometru jest goniometr, umożliwiający ustawienie szczelin kolimujących i ograniczających wiązkę padającą i ugiętą promieni X [101].

Detektorami promieniowania są najczęściej różnego rodzaju liczniki, ale także odpowiedniego typu filmy rentgenowskie. Liczniki kwantów promieniowania dzieli się na: punktowe i pozycyjne. Do pierwszych należą m.in.: licznik Geigera – Müllera, proporcjonalny, scyntylicyjny i półprzewodnikowy. Liczniki pozycyjne nie poruszają się i określają współrzędne punktu okienka licznika. Zaliczamy do nich: jednowymiarowe i dwuwymiarowe liczniki [101].

Jako urządzenia rejestrującego najczęściej używa się rejestratora kompensacyjnego, który ściśle współpracuje z miernikiem szybkości zliczania impulsów, drukarki połączonej z przelicznikiem elektronowym oraz czasomierzem liczącym [101].

Próbkę przygotowuje się w postaci drobnoziarnistego, jednorodnego proszku, ponieważ zawiera ona wiele cząstek, które są zorientowane w każdym możliwym kierunku względem wiązki promieni rentgenowskich. Dlatego też otrzymuje się promienie ugięte, odpowiadające różnym rodzajom płaszczyzn sieciowych kryształów [102].

Badany preparat powinien mieć płaską i gładką powierzchnię. Istnieją różne sposoby formowania próbki. Najczęściej napełnia się sproszkowaną substancją okienka w aluminiowym uchwycie, następnie delikatnie uciska szklaną płytką w celu wyrównania powierzchni. Zazwyczaj grubość takiego preparatu mieści się w granicach 1 – 1,5 mm, a powierzchnia wynosi ok. 10 x 20 mm. Ostatnio stosowaną metodą jest tzw. nacisk od tyłu, czyli nie na próbkę, lecz na powierzchnię do niej równoległą [102].

Najczęściej dyfrakcję rentgenowską stosuje się do analizy jakościowej i ilościowej faz w stopach metali. Jakościowa analiza polega na porównaniu odległości międzypłaszczyznowych oraz natężenia badanej substancji z odległościami między płaszczyznowymi i natężenia substancji wzorcowej. Aby wykryć jakąś fazę, wystarczy zidentyfikować trzy linie dyfrakcyjne. Do zalet tej analizy należą: jednoznaczność, charakter nieniszczący, możliwość badania niewielkich ilości substancji oraz takich, które występują w postaci sproszkowanej lub litej, a także możliwość bezpośredniego określania zmian struktury. Analiza ilościowa faz opiera się na pomiarach natężenia wybranych linii interferencyjnych – linii charakterystycznych dla danej fazy. Pomiar natężenia jest trudny, ponieważ nie istnieje proste

równanie matematyczne, które wskazywałoby na zależność natężenia od składu fazowego próbki [102].

6.4. Fluorescencja Rentgenowska - XRF (X-Ray Fluorescence) z dyspersją długości fali

Fluorescencja rentgenowska należy do metod analizy ilościowej. Polega na wzbudzeniu elektronów danej substancji promieniami X (promieniowanie pierwotne). Na skutek zaadsorbowania określonej energii, pierwiastki będące składowymi próbki emitują promieniowanie wtórne. Zjawisko to nazywa się fluorescencją rentgenowską. Widmo energii po rozszczepieniu promieniowania stanowi podstawę analizy składu próbki [93].

Metoda XRF służy do oznaczania wszystkich pierwiastków, których liczba atomowa jest większa od 9. Można nią badać substancje stałe w postaci litej i proszkowej, a także roztwory. [93, 103]

Zaletami fluorescencji są bardziej przejrzyste widma w porównaniu z technikami optycznymi, duża precyzja (błąd pomiaru wynosi około 0,1%) oraz szybkość pomiaru. Główne wady to możliwa obecność w próbce pierwiastków pochłaniających promieniowanie X oraz mniejsza czułość metody w porównaniu z analizami spektrofotometrycznymi [93].

Pomiar i aparatura

W metodzie XRF pomiar można prowadzić na dwa sposoby: z dyspersją długości fal lub energii. W pierwszej metodzie próbka wzbudzana jest promieniowaniem pierwotnym padającym z lampy chromowej lub wolframowej. Wyemitowane promieniowanie wtórne jest ograniczane do równoległej wiązki przez kolimator, a następnie rozszczepione na monokryształe (chlerek litu) obracającym się o kąt Θ , który pełni rolę siatki dyfrakcyjnej. Takie promieniowanie zostaje zarejestrowane na detektorze, którego zadaniem jest zmiana energii fotonu promieniowania X na policzalny impuls elektryczny. Sygnał wychodzący z detektora zostaje wzmocniony i ostatecznie trafia do analizatora amplitudy [104, 105].

Długości fali ugiętych promieni rentgenowskich oblicza się korzystając ze wzoru Bragga, który wiąże kąt dyfrakcji θ z długością fali λ [104].

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

gdzie:

n – liczba całkowita, rząd widma,

λ - długość fali promieniowania [nm],

d – odległość między płaszczyznami sieciowymi w kryształach [nm],

θ - kąt odbłyску, (kąt między wiązką promieniowania padającego lub odbitego a płaszczyzną odbijającą).

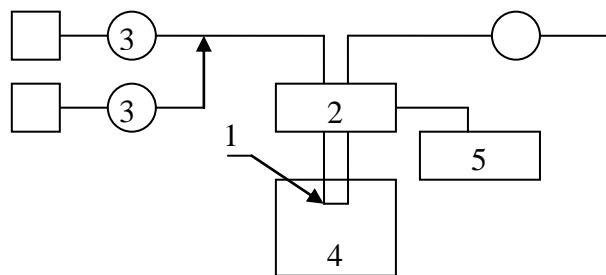
6.5. Wyznaczanie izotermy adsorpcji metodą BET

Według założeń autorów teorii: Brunauera, Emmetta i Tellera pierwsza zaadsorbowana warstwa monomolekularna jest podłożem, na którym adsorbuje się druga, a na niej kolejne warstwy adsorbentu. Adsorpcja zachodzi na tzw. centrach aktywnych, które charakteryzuje ta sama energia. Pomiedzy cząsteczkami nie występują oddziaływania, a ich ilość zależy od ciśnienia par adsorbentu (p), którego wzrost powoduje zmniejszenie się ilości wolnych miejsc na powierzchni adsorbentu i jednoczesne powstawanie pojedynczych, podwójnych itd. kompleksów aktywnych. Powyższe założenia stały się podstawą do opracowania izotermy adsorpcji polimolekularnej, wyrażonej równaniem BET [106]:

$$V = \frac{V_m \cdot c \cdot p}{(p_o - p) \cdot \left[1 + (c - 1) \cdot \frac{p}{p_o} \right]}$$

Pomiar i aparatura

Adsorpcja BET wykorzystywana jest do określania powierzchni właściwej określonych substancji przy udziale chromatografii gazowej. Odważoną ilość próbki umieszcza się w kolumnie (1) Rys. 9., ogrzewa się strumieniem helu lub wodoru w celu usunięcia substancji lotnych. Następnie przez ochłodzony adsorbent przepuszcza się najpierw czysty azot, waży, a następnie mieszaninę azotu i helu. Gazy zarówno przed jak i po wyjściu z kolumny przechodzą przez katarometr (2) i przepływomierz (3). W momencie ustalenia się przepływu gazu, kolumnę opuszcza się do naczynia Dewara, które wypełnione jest ciekłym azotem (4). W tak wytworzonych warunkach azot zostaje zaadsorbowany na powierzchni adsorbentu. Katarometr wykazuje zmiany składu mieszaniny gazów przepuszczonej przez próbkę. Rejestrator (5) zapisuje dolny pik adsorpcji, w momencie wysunięcia naczynia z kąpielą oziębiającą na skutek podwyższonej temperatury następuje desorpcja azotu, w wyniku czego detektor wykreśla górny pik. Wcześniejsza kalibracja pozwala na wyznaczenie ilości zaadsorbowanego azotu V . Pomiar i obliczenia wykonuje się dla minimum trzech różnych ciśnień parjalnych azotu p . Wielkość powierzchni właściwej S może być z powodzeniem wyznaczona za pomocą jednego pomiaru bez sporządzania wykresu, a dokładność metody wynosi do 4%.



Rys. 9. Schemat aparatury do przeprowadzania pomiaru powierzchni właściwej adsorbentów metodą desorpcji cieplnej [106]

6.6. Skaningowa mikroskopia elektronowa - SEM (Scanning Electron Microscope)

Mikroskop skaningowy jest aparatem, w którym obraz uzyskany jest poprzez bombardowanie próbki wiązką elektronów. Poruszają się one w próżni prostoliniowo, a przyłożone pole magnetyczne bądź elektryczne o symetrii obrotowej jest w stanie przekształcić rozbieżną wiązkę elektronów wychodzącą z danego punktu w wiązkę zbieżną [107].

Pomiar i aparatura

Podstawowe elementy elektronowego mikroskopu skaningowego to:

- soczewka magnetyczna, zbudowana z cewki wytwarzającej linie pola magnetycznego,
- sonda elektronowa, której zadaniem jest synchronizacja „punkt – punkt” pomiędzy badaną próbką i obrazem w czasie,
- źródło energii, którego głównymi parametrami są: napięcie przyspieszające elektrony, natężenie prądu wiązki, średnica wiązki. Źródła mogą stanowić: działło elektronowe z katodą wolframową bądź LaB₆, działło elektronowe z emisją polową,
- układ detekcji – próbka, w układzie tym sygnały rejestrowane są zależnie od oddziaływania pomiędzy padającymi elektronami a próbką, rozkład natężenia sygnałów uzyskiwanych z próbki jest funkcją składu chemicznego próbki (liczba atomowa Z) i energii padających elektronów. Głębokość z jakiej emitowane są elektrony wtórne z próbki wynosi dla metalu 1 - 2 nm, dla izolatorów ok. 10 nm.
- układ przetwarzania sygnałów opiera się na ich wzmocnieniu, przepuszczeniu lub filtrowaniu. Podczas badań morfologicznych wykorzystuje się wszystkie sygnały z wyjątkiem promieniowania X, natomiast przy badaniach krystalograficznych rozpatruje się elektrony wtórne, rozproszone, przechodzące, a także promieniowanie X.

- układ rejestrujący – obraz uzyskiwany w mikroskopie skaningowym analizowany jest w większości przypadków tak, jak ma to miejsce przy zdjęciach fotograficznych lub obrazach otrzymywanych z innych mikroskopów [107].

Własności mikroskopu skaningowego takie jak: duża głębia ostrości, zdolność rozdzielcza, różnorodność sygnałów emitowanych z próbki powodują, że znalazł on zastosowanie w analizowaniu wielu zjawisk zachodzących w różnych materiałach.

Jeśli mikroskop skaningowy połączony jest z detektorem typu EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) można również dzięki urządzeniu przeprowadzić analizę jakościową pierwiastków, których liczba atomowa jest większa niż bor [108].

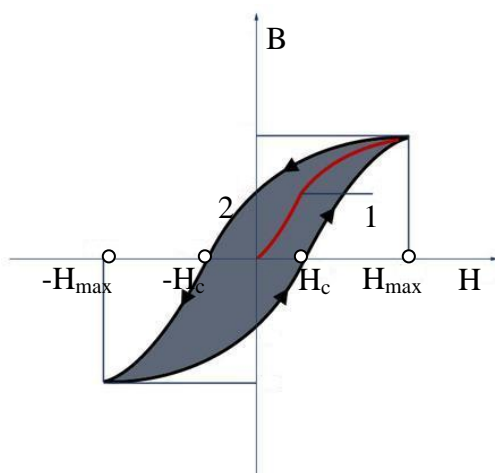
6.7. Badanie magnetyzmu

W strukturze ciał stałych istnieją trwałe momenty magnetyczne, które w obecności pola magnetycznego H ulegają uporządkowaniu. Zjawisko to nazywa się polaryzacją bądź namagnesowaniem. Indukcja magnetyczna B występująca wewnątrz ciała stałego jest wprost proporcjonalna do wartości H [109]:

$$B = \mu_0 \cdot \mu_w \cdot H$$

gdzie μ_0 – stała uniwersalna przenikalności magnetycznej w próżni; μ_w – wartość bezwymiarowa przenikalności magnetycznej materiału, jest ona zależna od typu badanej substancji. Dla większości ciał jest równa jedności, natomiast dla ferromagnetyków (własności zostały opisane w punkcie 1) osiąga duże wartości $10^3 - 10^4$.

Dla wszystkich substancji można wykreślić krzywą namagnesowania zwaną pętlą histerezy. Kształt krzywej zależy od warunków początkowych i kierunku zmienności pola. Krzywa rozpoczyna się w początku układu, w którym H i B mają wartość równą zeru. Jest to stan idealnego namagnesowania. Pierwotna krzywa (nr 1 na Rys. 5) - odpowiada monotonicznemu wzrostowi natężenia pola podczas pierwszego namagnesowania. Po osiągnięciu wartości H_{\max} krzywa powraca do punktu wyjścia (nr 2 Rys. 10). Pełne przemagnesowanie to zmiana natężenia od H_{\max} do $-H_{\max}$ i z powrotem do H_{\max} odbywa się wzdłuż krzywej zamkniętej. Dla małych pól magnetycznych wykres przyjmuje kształt soczewki. Natomiast gdy wartość H ma dużą wartość histereza zachowuje swój przebieg bez względu na kolejny wzrost natężenia pola, wówczas taka pętla nazywa się graniczną pętlą histerezy i jest charakterystyczna dla danej substancji [109].



Rys. 10. Dynamiczna charakterystyka przemagnesowania (pętla histerezy) [110]

Wartość H_c jest punktem przecięcia się granicznej pętli histerezy z osią OX, jest wielkością tzw. koercji, która jest podstawą podziału ferromagnetyków na miękkie (poniżej 100 A/m wg [109], poniżej 80 A/m wg [110]) i twarde. Ponadto miękkie ferromagnetyki posiadają wąską pętlę histerezy, są łatwiejsze do przeprowadzania magnesowania i odmagnesowania, dlatego też stosowane są do budowy obwodów magnetycznych pracujących przy zmiennych strumieniach magnetycznych (maszyny elektryczne, transformatory). Odwrotna sytuacja istnieje w przypadku twardych ferromagnetyków, dlatego też stosuje się je przede wszystkim jako magnesy twarde [110].

Pomiar i aparatura

Podstawowym elementem układu pomiarowego jest próbka, która musi mieć formę pierścienia, na który nawijane są cewki: jedna tworzy uzwojenie pierwotne, druga wtórne. Pole magnetyczne wytwarza cewka pierwotna, przez którą płynie prąd. Napięcie wtórne w układzie mierzy woltomierz, natomiast natężenie skuteczne prądu magnesującego kontrolowane jest amperomierzem. Napięcie w uzwojeniu pierwotnym regulowane jest poprzez autotransformator. Oscyloskop w układzie służy do obrazowania i badania zależności między wielkością pola H oraz indukcji magnetycznej B [109].

6.8. Badanie starzenia

Metodę przyspieszonego starzenia stosuje się w celu określenia czasu użytkowania produktów, które nie wykazują istotnych zmian w dłuższym okresie – miesiący czy lat. Badania prowadzi się poprzez wytworzenie sztucznych warunków z jakimi dana substancja ma kontakt w środowisku naturalnym. Parametry starzeniowe takie jak: wilgotność, promieniowanie widzialne, UV, gamma, obciążenie mechaniczne, przepływ prądu oraz

czynniki chemiczne stosowane są podczas badań w zwiększonej intensywności. Celem przeprowadzenia starzenia jest określenie trwałości materiałów, przewidywanie ich zmian po przykładowo kilkuletnim użytkowaniu a także poznawanie mechanizmów degradacji, dzięki którym można w przyszłości określić metody zabezpieczające przed starzeniem [111].

Pomiar i aparatura

Badania przyspieszonego starzenia wykonuje się w specjalistycznych komorach, w których otrzymywane są odpowiednie warunki, parametry starzeniowe mogą być stosowane w sposób ciągły lub periodyczny [112]. Można wyróżnić następujące typy urządzeń:

- *komory klimatyczne* typu: temperatura, temperatura – wilgotność, temperatura – wilgotność – promieniowanie, temperatura – wilgotność – nadeszczanie;
- *komory do starzenia światłem* z kontrolowanym natężeniem promieniowania oraz długością fali;
- *komory specjalne* typu: sole i kondensacyjne, do przeprowadzania badań korozyjnych;
- *komory fade-o-meter* - przydatne wówczas, gdy istnieje potrzeba określenia czasu starzenia się tego samego materiału w innym klimacie np. umiarkowanym bądź zwrotnikowym, gdzie natężenie światła słonecznego (lampy ksenonowe), wilgotności i temperatury są w ciągu roku inne [113];

Po wykonaniu badania, bądź serii pomiarów, próbkę należy skontrolować pod względem zmian właściwości:

- chemicznych (skład chemiczny, produkty degradacji, pH),
 - fizycznych (barwa, połysk, odporność mechaniczna, lepkość, wilgotność),
- oraz zmian strukturalnych (odkształcenia, zmiany powierzchniowe) [111].

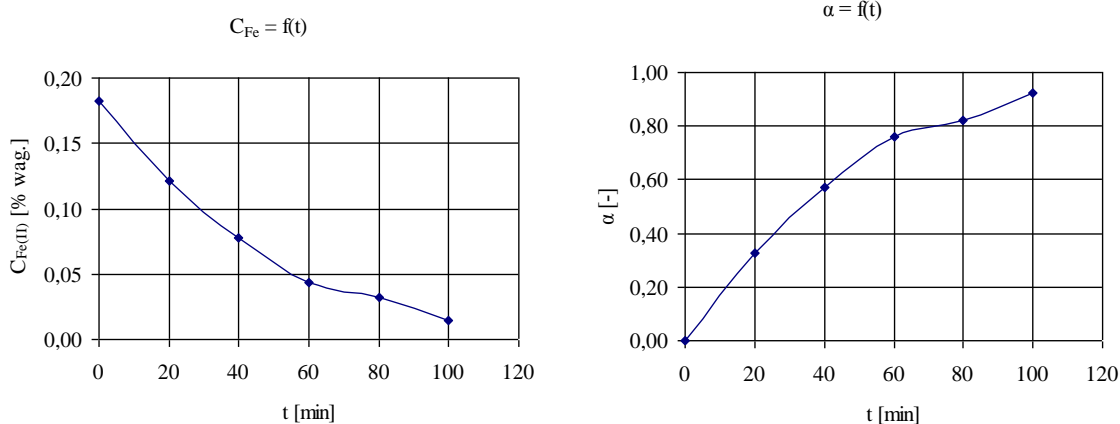
Do najczęściej badanych substancji metodą przyspieszonego starzenia należą: papier, farby, pigmenty, skóra, tworzywa sztuczne, guma, tkaniny.

7. Zestawienie tabel i rysunków

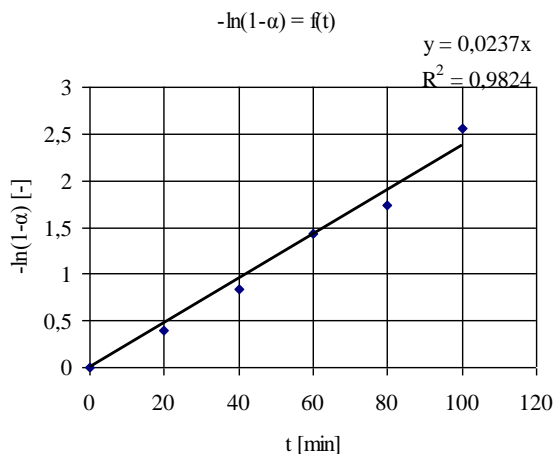
7.1. Tabele i wykresy do punktu 3.2.1. „Kinetyka strącania lepidokrokitu γ -FeOOH. Przykład szybkości strącania hydroksytlenku żelaza.”

Tabela 7.1. Wyniki pomiarów kinetyki dla lepidokrokitu dla $C_0^{FeSO_4} = 0,03 \text{ mol/dm}^3$, $T=25^\circ\text{C}$, $V_g=20 \text{ l/h}$, $\text{pH}=6,7-6,9$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka + próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} [\% \text{ wag.}]$	$\alpha [-]$
0	29,3181	34,2822	4,9642	0,6500	0,1828	0
20	28,5087	33,3401	4,8314	0,4200	0,1214	0,3257
40	33,9660	38,9275	4,9615	0,2750	0,0774	0,5701
60	29,5453	34,3824	4,8372	0,1500	0,0433	0,7595
80	28,5615	33,6147	5,0532	0,1150	0,0318	0,8235
100	27,6055	32,5911	4,9857	0,0500	0,0140	0,9222



Rys. 7.1. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,03 \text{ mol/dm}^3$, $V_g=20 \text{ l/h}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,7-6,9$

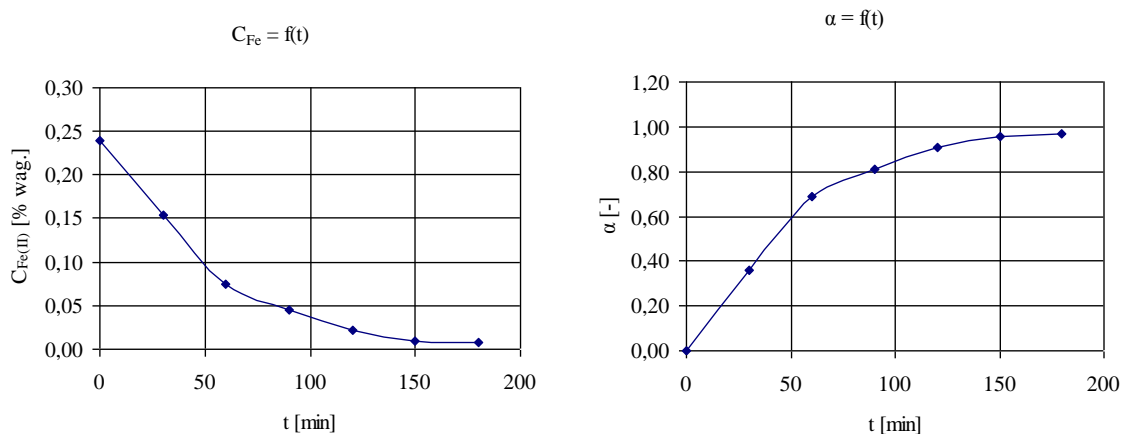


Rys. 7.2. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

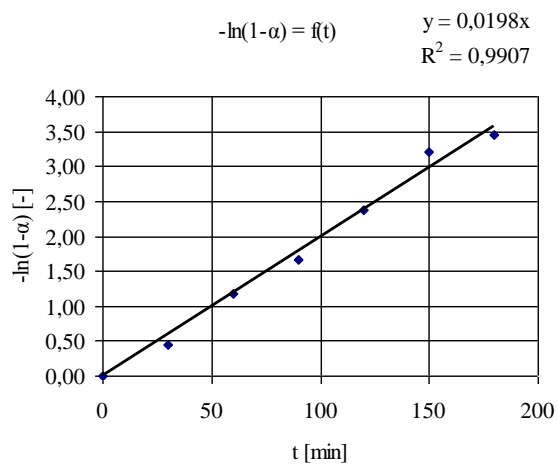
$C_0^{FeSO_4} = 0,03 \text{ mol/dm}^3$, $V_g=40 \text{ l/h}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,7-6,9$

Tabela 7.2. Wyniki pomiarów kinetyki dla lepidokrokitu dla $C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $T=25^\circ\text{C}$, $V_g=20 \text{ l/h}$, $\text{pH}=6,7-6,9$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka + próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} [\% \text{ wag.}]$	α [-]
0	29,3178	33,9861	4,6684	0,8000	0,2393	0
30	28,5089	33,5075	4,9987	0,5500	0,1536	0,3599
60	33,9656	38,6578	4,6922	0,2500	0,0744	0,6900
90	29,5464	34,1864	4,6401	0,1500	0,0451	0,8119
120	28,5619	33,5837	5,0218	0,0800	0,0222	0,9073
150	27,6058	32,5941	4,9883	0,0350	0,0098	0,9592
180	29,2694	33,8837	4,6144	0,0250	0,0076	0,9685



Rys. 7.3. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $V_g=20 \text{ l/h}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,7-6,9$

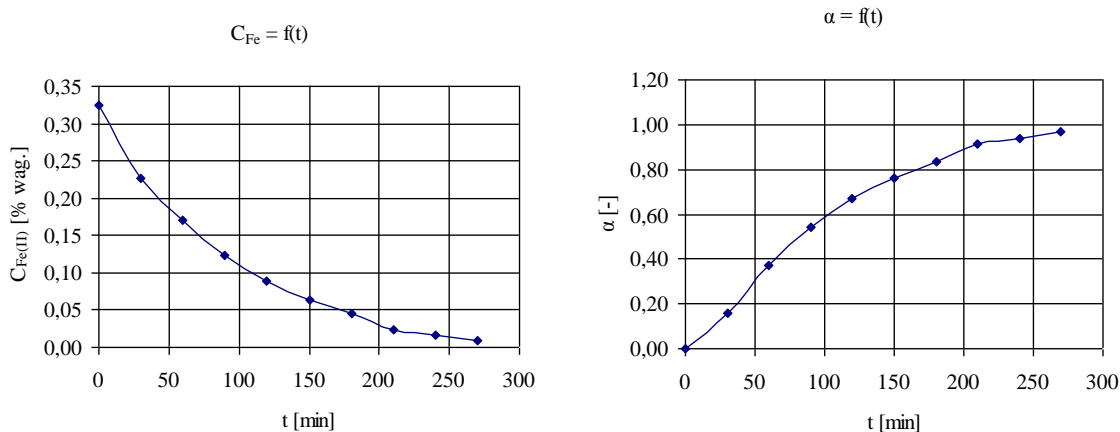


Rys. 7.4. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

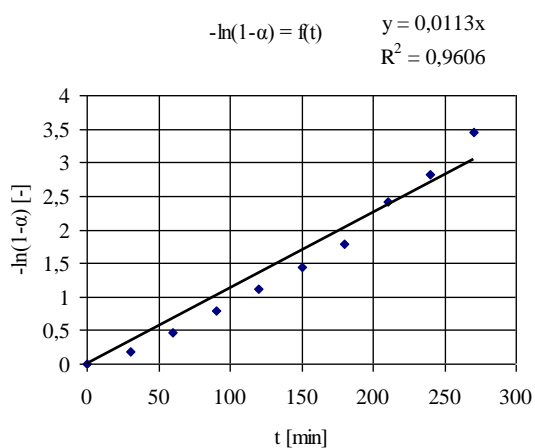
$C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $V_g=20 \text{ l/h}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,7-6,9$

Tabela 7.3. Wyniki pomiarów kinetyki dla lepidokrokitu dla $C_0^{FeSO_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $T=25^\circ\text{C}$, $V_g=20 \text{ l/h}$, $\text{pH}=6,7-6,9$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka} + \text{próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} \text{ [% wag.]}$	α [-]
0	29,3182	34,0396	4,7215	1,1000	0,3253	0
30	28,5094	33,1268	4,6174	0,7500	0,2268	0,1600
60	27,8474	32,3721	4,5247	0,5500	0,1697	0,3714
90	29,5466	34,0837	4,5371	0,4000	0,1231	0,5441
120	28,5627	33,2647	4,7020	0,3000	0,0891	0,6701
150	27,6063	32,4174	4,8111	0,2200	0,0638	0,7635
180	29,2702	33,9354	4,6652	0,1500	0,0449	0,8337
210	28,7053	33,3686	4,6634	0,0800	0,0240	0,9113
240	25,6647	30,0120	4,3473	0,0500	0,0161	0,9405
270	27,8556	31,1054	3,2498	0,0200	0,0086	0,9682



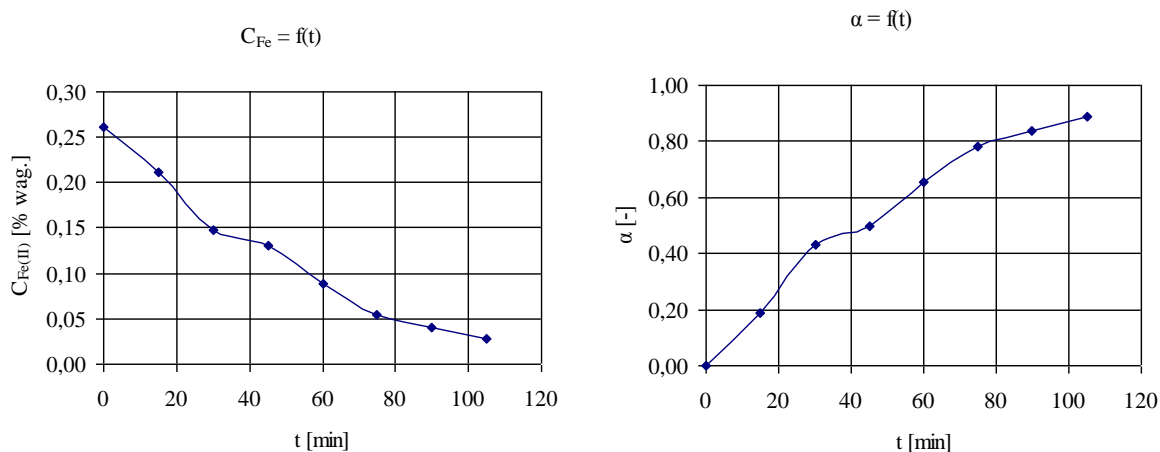
Rys. 7.5. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $V_g=20 \text{ l/h}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,7-6,9$



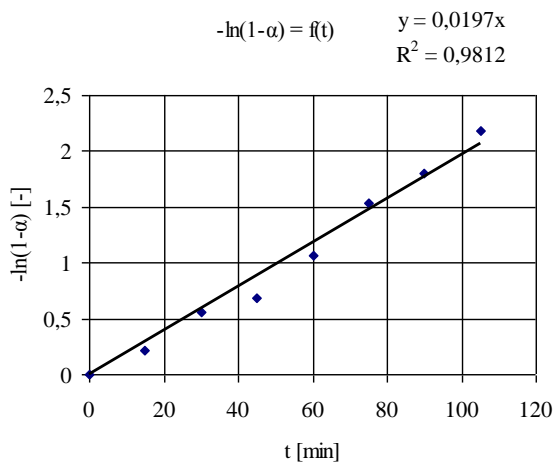
Rys. 7.6. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $V_g=20 \text{ l/h}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,7-6,9$

Tabela 7.4. Wyniki pomiarów kinetyki dla lepidokrokitu dla $C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $T=25^\circ\text{C}$, $V_g=40 \text{ l/h}$, $\text{pH}=6,7-6,9$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka + próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}}$ [% wag.]	α [-]
0	29,5068	34,3274	4,8206	0,9000	0,2607	0
15	28,5088	33,4715	4,9627	0,7500	0,2110	0,1891
30	33,9686	39,0283	5,0598	0,5350	0,1476	0,4304
45	29,1524	34,2316	5,0793	0,4750	0,1306	0,4953
60	27,1503	32,2835	5,1333	0,3250	0,0884	0,6559
75	29,4123	34,5086	5,0964	0,2000	0,0548	0,7838
90	29,2704	34,3633	5,0930	0,1500	0,0411	0,8358
105	28,7050	33,7700	5,0650	0,1000	0,0276	0,8874



Rys. 7.7. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $V_g=40 \text{ l/h}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,7-6,9$

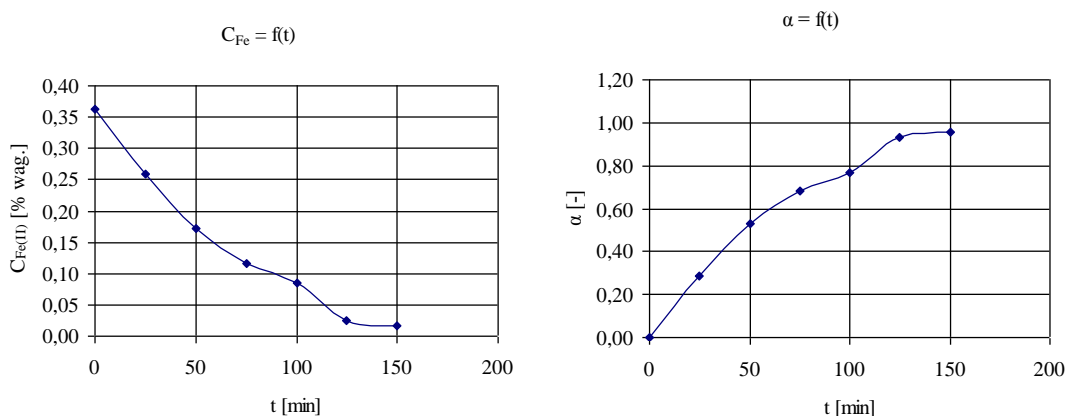


Rys. 7.8. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

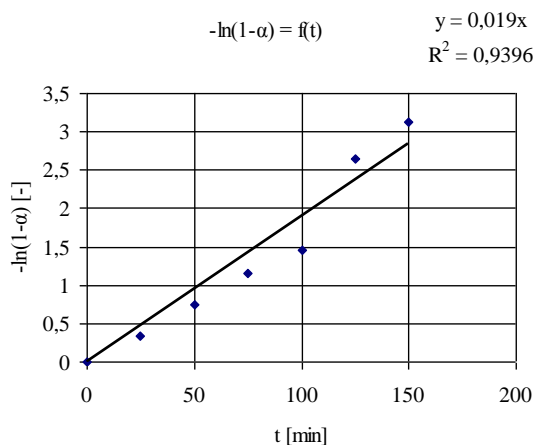
$C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $V_g=40 \text{ l/h}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,7-6,9$

Tabela 7.5. Wyniki pomiarów kinetyki dla lepidokrokitu dla $C_0^{FeSO_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $T=25^\circ\text{C}$, $V_g=40 \text{ l/h}$, $\text{pH}=6,7-6,9$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka} + \text{próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}}$ [% wag.]	α [-]
0	29,5075	34,3062	4,7987	1,2500	0,3637	0
25	28,5090	33,2323	4,7233	0,8750	0,2587	0,2888
50	29,1515	34,0616	4,9101	0,6015	0,1710	0,5297
75	27,1498	32,1679	5,0181	0,4150	0,1155	0,6825
100	29,4115	34,4054	4,9939	0,3050	0,0853	0,7655
125	28,7054	32,7807	4,0753	0,0750	0,0257	0,9293
150	29,5076	34,3361	4,8285	0,0550	0,0159	0,9563



Rys. 7.9. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $V_g=40 \text{ l/h}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,7-6,9$

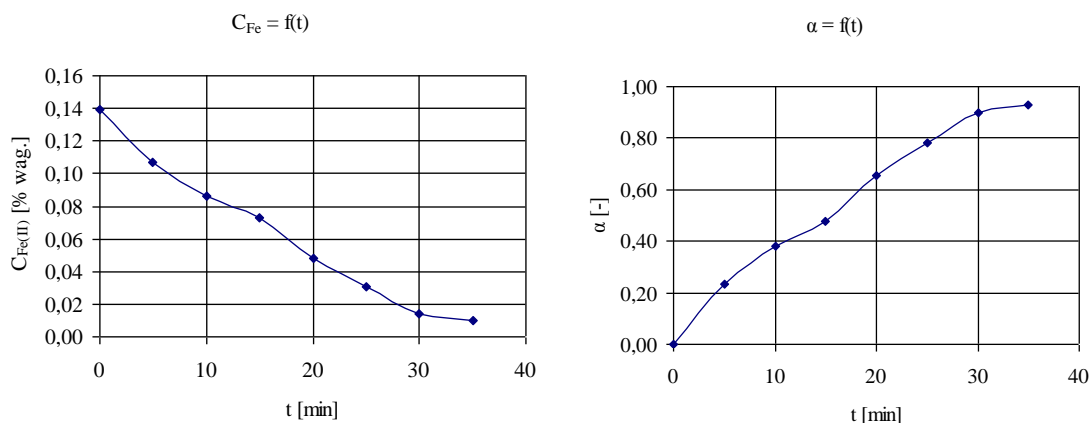


Rys. 7.10. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

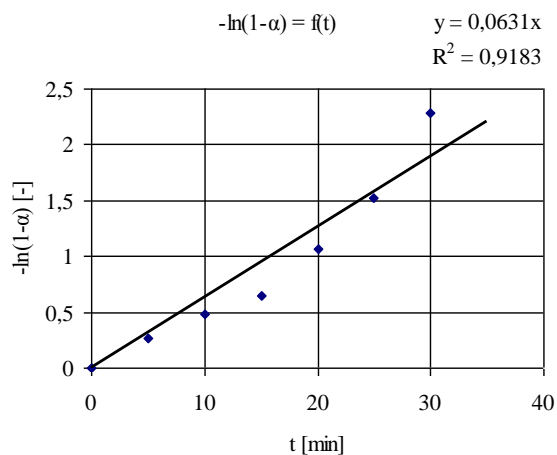
$C_0^{FeSO_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $V_g=40 \text{ l/h}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,7-6,9$

Tabela 7.6. Wyniki pomiarów kinetyki dla lepidokrokitu dla $C_0^{FeSO_4} = 0,03 \text{ mol/dm}^3$, $T=25^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=6,7-6,9$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka} + \text{próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} \text{ [% wag.]}$	α [-]
0	29,3182	34,5383	5,2201	0,5200	0,1391	0
5	28,5089	33,7450	5,2362	0,4000	0,1067	0,2332
10	33,9662	39,2189	5,2527	0,3250	0,0864	0,3789
15	30,0903	35,3623	5,2720	0,2750	0,0728	0,4764
20	27,1503	32,2253	5,0750	0,1750	0,0481	0,6539
25	29,4111	34,0148	4,6037	0,1000	0,0303	0,7820
30	29,2697	34,1701	4,9005	0,0500	0,0142	0,8976
35	28,7047	33,5523	4,8476	0,0350	0,0101	0,9275



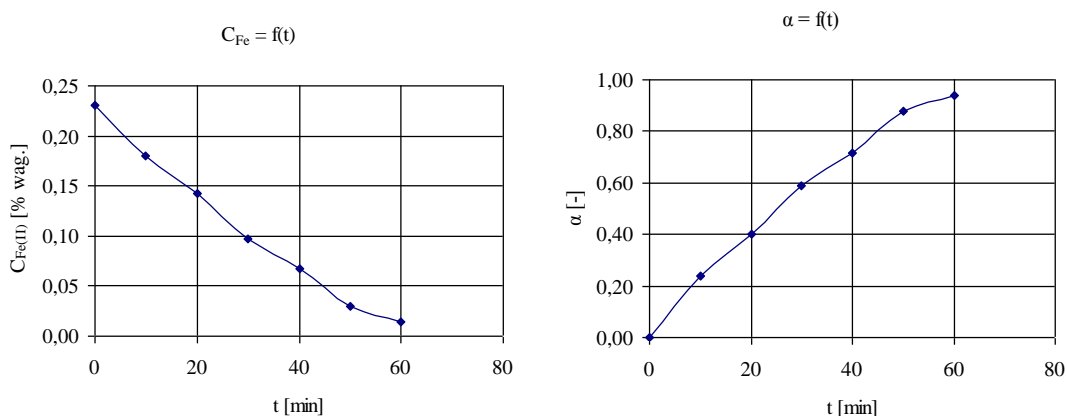
Rys. 7.11. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,03 \text{ mol/dm}^3$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,7-6,9$



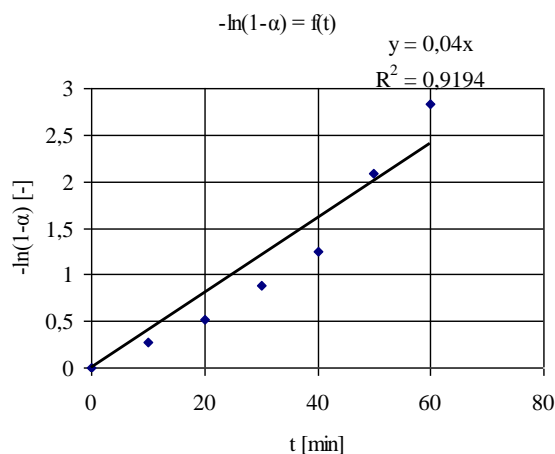
Rys. 7.12. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,03 \text{ mol/dm}^3$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,7-6,9$

Tabela 7.7. Wyniki pomiarów kinetyki dla lepidokrokitu dla $C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $T=25^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=6,7-6,9$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka} + \text{próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} [\% \text{ wag.}]$	$\alpha [-]$
0	29,5075	34,5126	5,0051	0,8250	0,2301	0
10	28,5091	33,3497	4,8406	0,6250	0,1803	0,2397
20	33,9663	38,8745	4,9082	0,5000	0,1422	0,4002
30	29,1516	34,1705	5,0189	0,3500	0,0974	0,5894
40	27,1497	32,2108	5,0612	0,2450	0,0676	0,7150
50	29,4113	34,4095	4,9982	0,1050	0,0293	0,8763
60	29,2694	34,2440	4,9746	0,0500	0,0140	0,9408



Rys. 7.13. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,7-6,9$

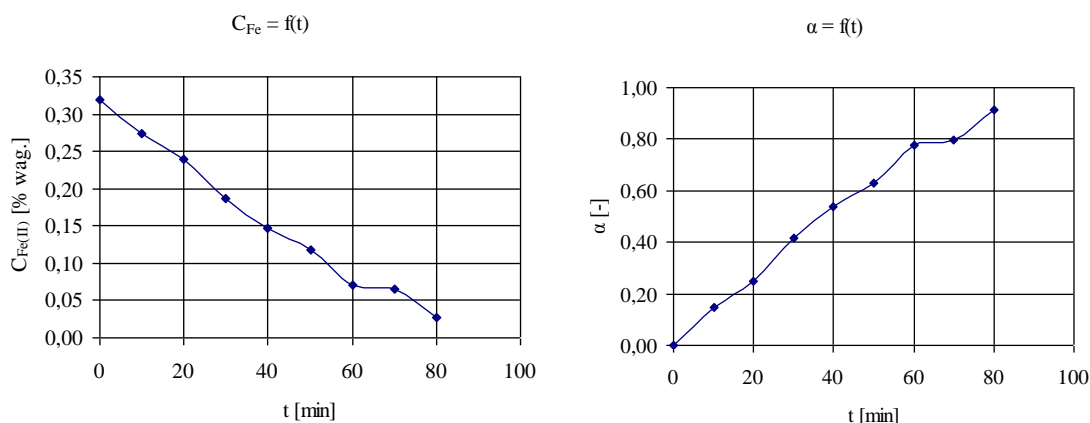


Rys. 7.14. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

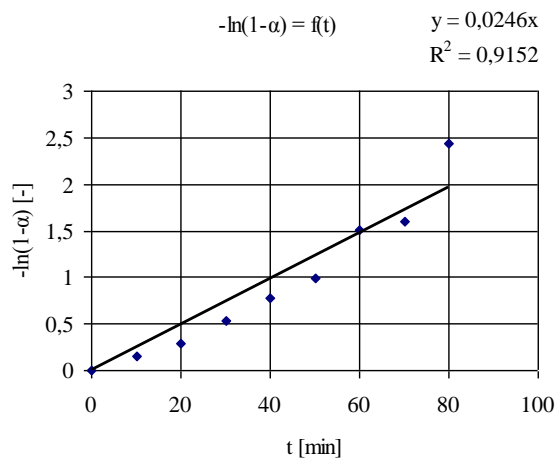
$C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,7-6,9$

Tabela 7.8. Wyniki pomiarów kinetyki dla lepidokrokitu dla $C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $T=25^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=6,7-6,9$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka + próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} [\% \text{ wag.}]$	$\alpha [-]$
0	29,3171	34,1206	4,8035	1,1000	0,3197	0
10	28,5087	33,3624	4,8537	0,9500	0,2733	0,1452
20	33,9656	38,9146	4,9490	0,8500	0,2398	0,2499
30	29,1512	33,9967	4,8455	0,6500	0,1873	0,4141
40	27,1501	31,8336	4,6835	0,4950	0,1476	0,5384
50	29,4123	33,9187	4,5064	0,3820	0,1184	0,6298
60	29,2701	34,0669	4,7969	0,2450	0,0713	0,7769
70	28,7047	33,3252	4,6205	0,2150	0,0650	0,7968
80	30,0899	34,8617	4,7718	0,0950	0,0278	0,9131



Rys. 7.15. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,7-6,9$

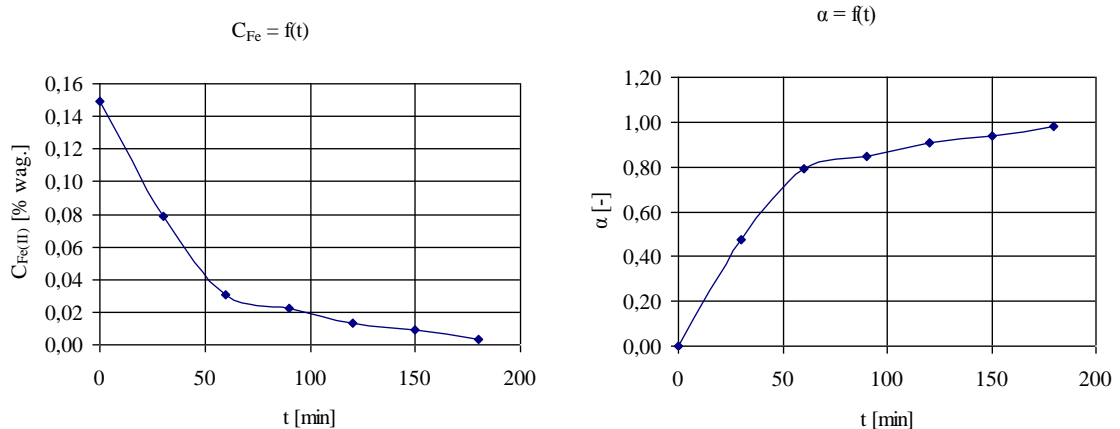


Rys. 7.16. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6,7-6,9$

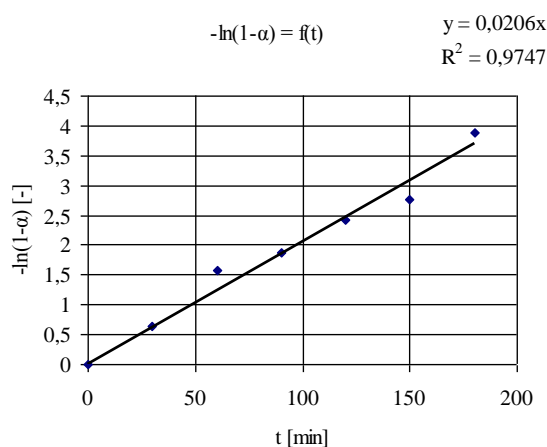
7.2. Tabele i wykresy do punktu 3.2.2. „Kinetyka strącania getytu domieszkowanego jonami glinu $\alpha\text{-Fe}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{OOH}$ ”

Tabela 7.9. Wyniki pomiarów kinetyki dla getytu domieszkowanego jonami Al^{3+} dla $C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $T=40^\circ\text{C}$, $V_g=40 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka} + \text{próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} [\% \text{ wag.}]$	$\alpha [-]$
0	28,5691	32,7864	4,2173	0,4500	0,1490	0
30	27,5844	31,0469	3,4625	0,1950	0,0786	0,4723
60	29,2055	33,7330	4,5276	0,1000	0,0308	0,7930
90	30,1264	34,1290	4,0026	0,0650	0,0227	0,8478
120	29,0014	33,7195	4,7182	0,0450	0,0133	0,9106
150	27,5541	31,2604	3,7063	0,0250	0,0094	0,9368
180	27,0504	31,6101	4,5598	0,0100	0,0031	0,9794



Rys. 7.17. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $T=40^\circ\text{C}$, $V_g=40 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

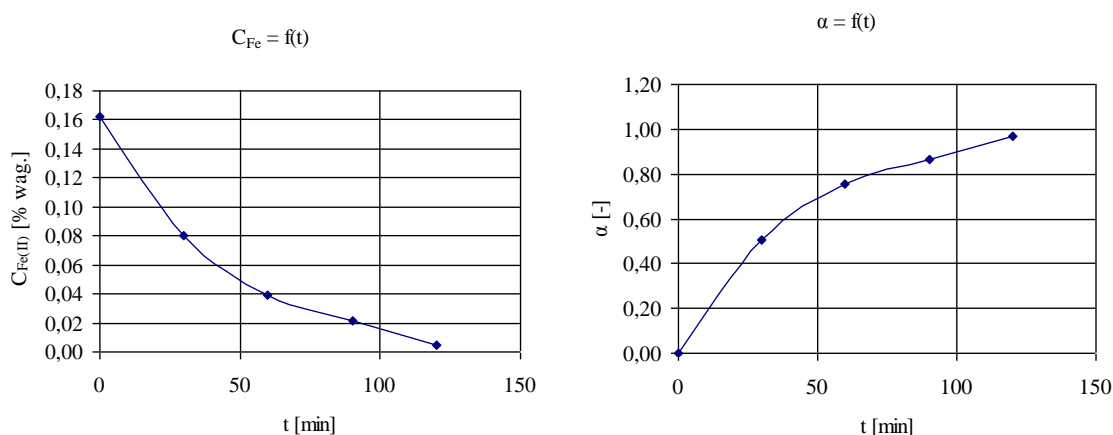


Rys. 7.18. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

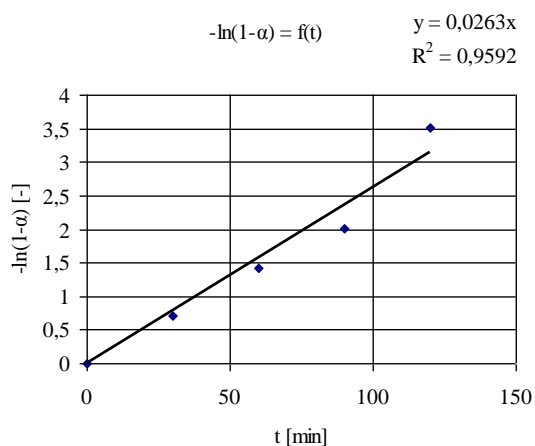
$C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $T=40^\circ\text{C}$, $V_g=40 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

Tabela 7.10. Wyniki pomiarów kinetyki dla getytu domieszkowanego jonami Al^{3+} dla $C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$,
 $C_0^{Al_2(SO_4)_3} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $T=60^\circ\text{C}$, $V_g=40 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka} + \text{próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} [\% \text{ wag.}]$	$\alpha [-]$
0	29,2059	33,9468	4,7410	0,5500	0,1620	0
30	29,1178	33,8310	4,7132	0,2700	0,0800	0,5062
60	27,0502	31,6508	4,6006	0,1300	0,0395	0,7564
90	27,4086	32,2237	4,8151	0,0750	0,0217	0,8657
120	28,5697	32,9292	4,3595	0,0150	0,0048	0,9703



Rys. 7.19. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{Al_2(SO_4)_3} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $T=60^\circ\text{C}$, $V_g=40 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$



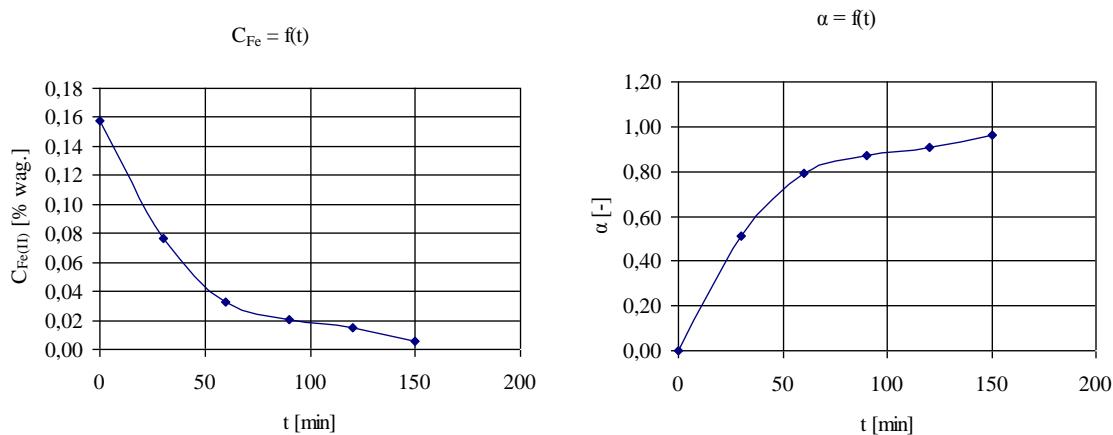
Rys. 7.20. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

$C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{Al_2(SO_4)_3} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $T=60^\circ\text{C}$, $V_g=40 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

Tabela 7.11. Wyniki pomiarów kinetyki dla getytu domieszkowanego jonami Al^{3+} dla $C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$,

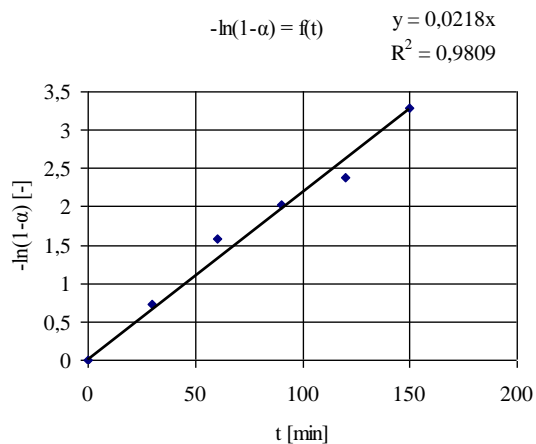
$C_0^{Al_2(SO_4)_3} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $T = 60^\circ C$, $V_g = 60 \text{ l/h}$, $pH = 7-8$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka} + \text{próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{Fe(II)}$ [% wag.]	α [-]
0	27,0497	31,9324	4,8828	0,5500	0,1573	0
30	27,4086	32,1616	4,7530	0,2600	0,0764	0,5144
60	29,0010	33,7073	4,7063	0,1100	0,0326	0,7925
90	28,5690	33,2813	4,7123	0,0700	0,0207	0,8681
120	29,2058	34,0203	4,8146	0,0500	0,0145	0,9078
150	29,8025	34,5537	4,7513	0,0200	0,0059	0,9626



Rys. 7.21. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry

procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{Al_2(SO_4)_3} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $T = 60^\circ C$, $V_g = 60 \text{ l/h}$, $pH = 7-8$

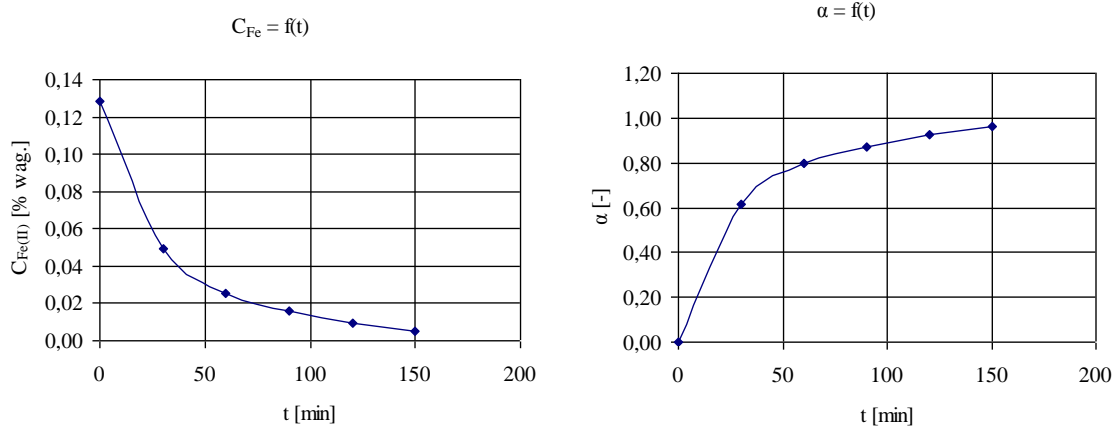


Rys. 7.22. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

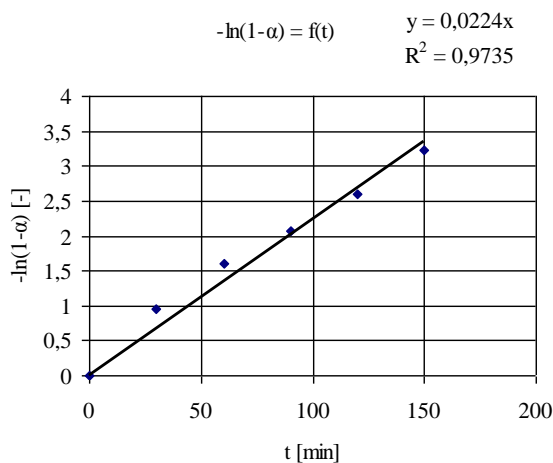
$C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{Al_2(SO_4)_3} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $T = 60^\circ C$, $V_g = 60 \text{ l/h}$, $pH = 7-8$

Tabela 7.12. Wyniki pomiarów kinetyki dla getytu domieszkowanego jonami Al^{3+} dla $C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$,
 $C_0^{Al_2(SO_4)_3} = 0,025 \text{ mol/dm}^3$, $T=40^\circ\text{C}$, $V_g=40 \text{ l/h}$, $pH=7-8$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka + próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} [\% \text{ wag.}]$	α [-]
0	27,4200	32,0430	4,6230	0,4250	0,1284	0
30	28,5541	32,1054	3,5513	0,1250	0,0491	0,6160
60	29,8030	34,4306	4,6276	0,0850	0,0256	0,7996
90	30,1901	34,9236	4,7335	0,0550	0,0162	0,8733
120	28,5466	32,2498	3,7032	0,0250	0,0094	0,9264
150	25,4410	29,5510	4,1100	0,0150	0,0051	0,9602



Rys. 7.23. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{Al_2(SO_4)_3} = 0,025 \text{ mol/dm}^3$, $T=40^\circ\text{C}$, $V_g=40 \text{ l/h}$, $pH=7-8$



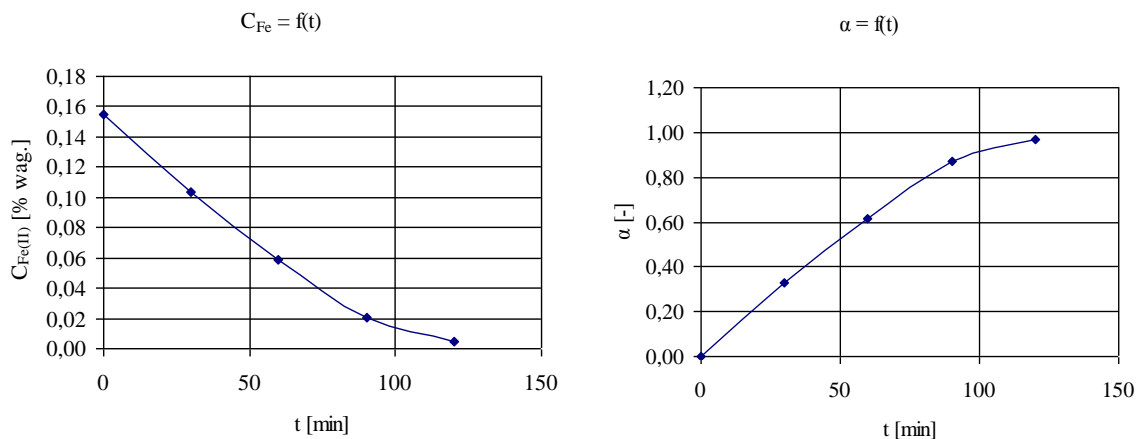
Rys. 7.24. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

$C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{Al_2(SO_4)_3} = 0,025 \text{ mol/dm}^3$, $T=40^\circ\text{C}$, $V_g=40 \text{ l/h}$, $pH=7-8$

Tabela 7.13. Wyniki pomiarów kinetyki dla getytu domieszkowanego jonami Al^{3+} dla $C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$,

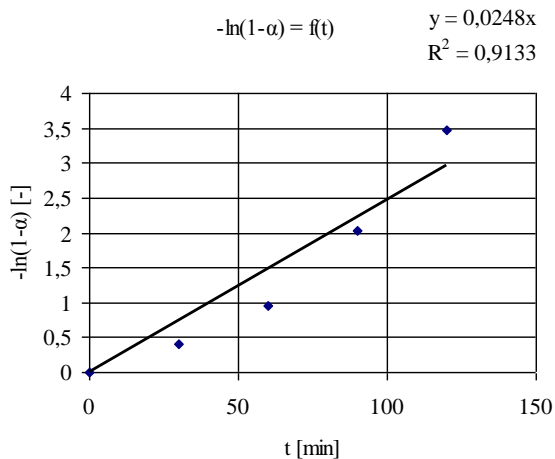
$C_0^{Al_2(SO_4)_3} = 0,025 \text{ mol/dm}^3$, $T = 60^\circ\text{C}$, $V_g = 40 \text{ l/h}$, $pH = 7-8$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka + próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} [\% \text{ wag.}]$	α [-]
0	28,5698	33,2704	4,7006	0,5200	0,1545	0
30	29,8024	34,5078	4,7055	0,3500	0,1039	0,3276
60	30,1898	34,9126	4,7229	0,2000	0,0591	0,6172
90	27,0503	31,5384	4,4881	0,0650	0,0202	0,8691
120	29,2053	33,5417	4,3364	0,0150	0,0048	0,9687



Rys. 7.25. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry

procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{Al_2(SO_4)_3} = 0,025 \text{ mol/dm}^3$, $T = 60^\circ\text{C}$, $V_g = 40 \text{ l/h}$, $pH = 7-8$

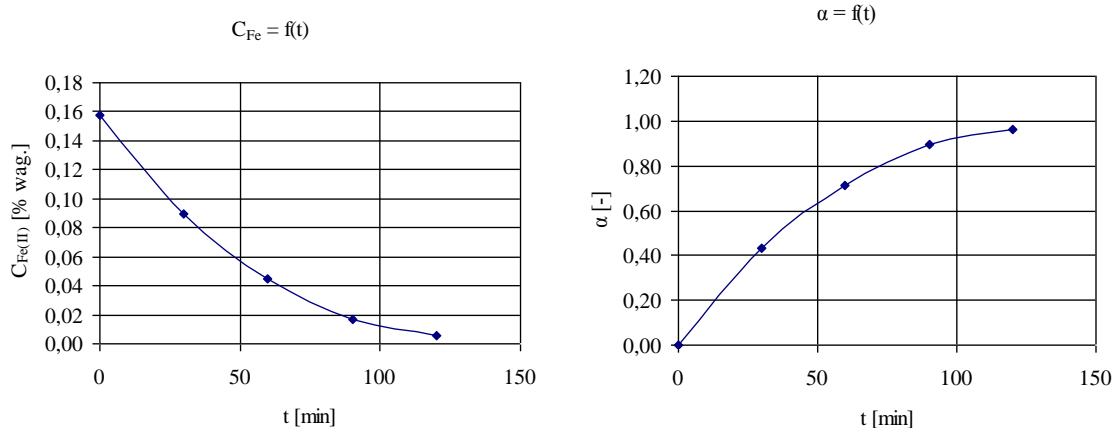


Rys. 7.26. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

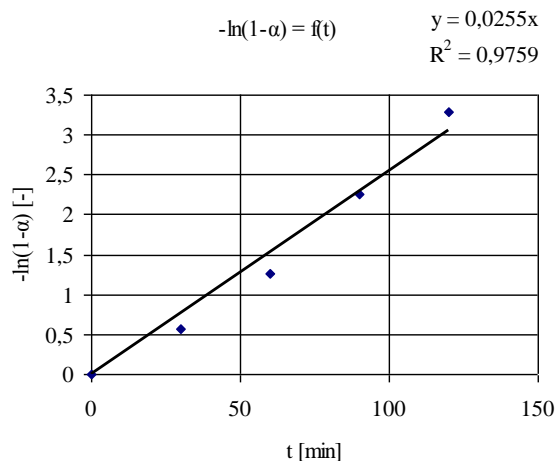
$C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{Al_2(SO_4)_3} = 0,025 \text{ mol/dm}^3$, $T = 60^\circ\text{C}$, $V_g = 40 \text{ l/h}$, $pH = 7-8$

Tabela 7.14. Wyniki pomiarów kinetyki dla getytu domieszkowanego jonami Al^{3+} dla $C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$,
 $C_0^{Al_2(SO_4)_3} = 0,025 \text{ mol/dm}^3$, $T=40^\circ\text{C}$, $V_g=60 \text{ l/h}$, $pH=7-8$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka + próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} [\% \text{ wag.}]$	$\alpha [-]$
0	27,4085	32,0215	4,6131	0,5200	0,1574	0
30	27,8216	32,5066	4,6850	0,3000	0,0894	0,4319
60	27,0500	31,7206	4,6706	0,1500	0,0448	0,7151
90	24,6525	28,9501	4,2976	0,0510	0,0166	0,8947
120	29,8054	34,5368	4,7314	0,0200	0,0059	0,9625



Rys. 7.27. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{Al_2(SO_4)_3} = 0,025 \text{ mol/dm}^3$, $T=40^\circ\text{C}$, $V_g=60 \text{ l/h}$, $pH=7-8$

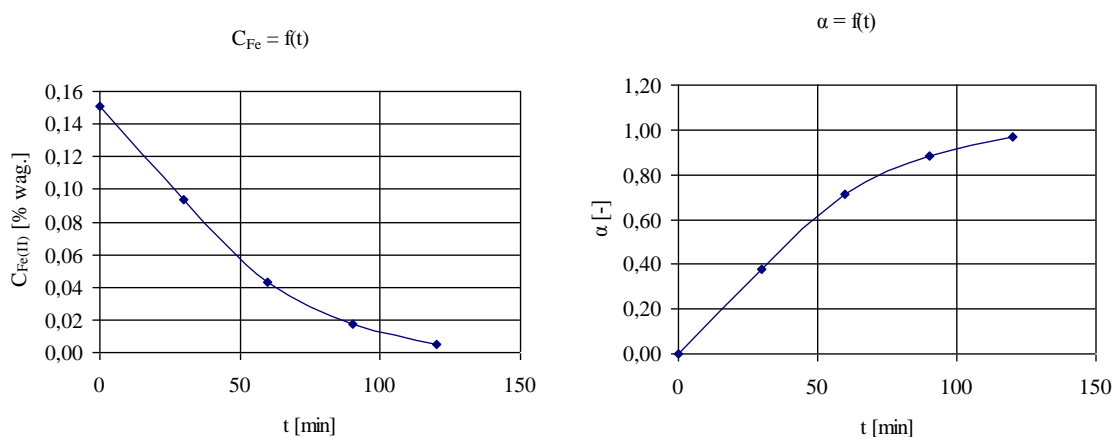


Rys. 7.28. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

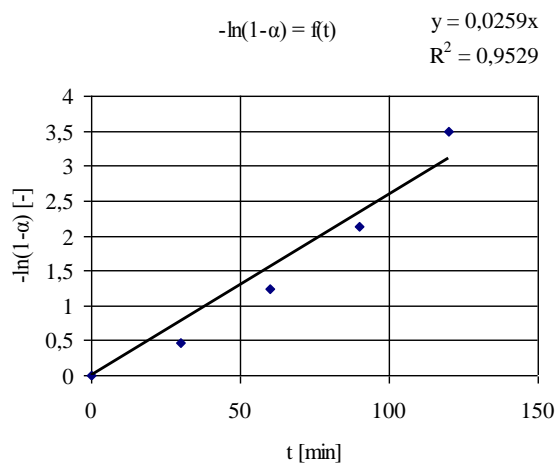
$C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{Al_2(SO_4)_3} = 0,025 \text{ mol/dm}^3$, $T=40^\circ\text{C}$, $V_g=60 \text{ l/h}$, $pH=7-8$

Tabela 7.15. Wyniki pomiarów kinetyki dla getytu domieszkowanego jonami Al^{3+} dla $C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$,
 $C_0^{Al_2(SO_4)_3} = 0,025 \text{ mol/dm}^3$, $T=60^\circ\text{C}$, $V_g=60 \text{ l/h}$, $pH=7-8$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka + próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	V $K_2Cr_2O_7$	$m_{Fe(II)}$ [% wag.]	α [-]
0	29,8015	34,4401	4,6386	0,5000	0,1505	0
30	30,1912	34,8252	4,6340	0,3100	0,0934	0,3794
60	27,8211	32,3346	4,5135	0,1400	0,0433	0,7122
90	29,2052	33,9420	4,7368	0,0600	0,0177	0,8825
120	27,4086	31,9444	4,5359	0,0150	0,0046	0,9693



Rys. 7.29. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{Al_2(SO_4)_3} = 0,025 \text{ mol/dm}^3$, $T=60^\circ\text{C}$, $V_g=60 \text{ l/h}$, $pH=7-8$



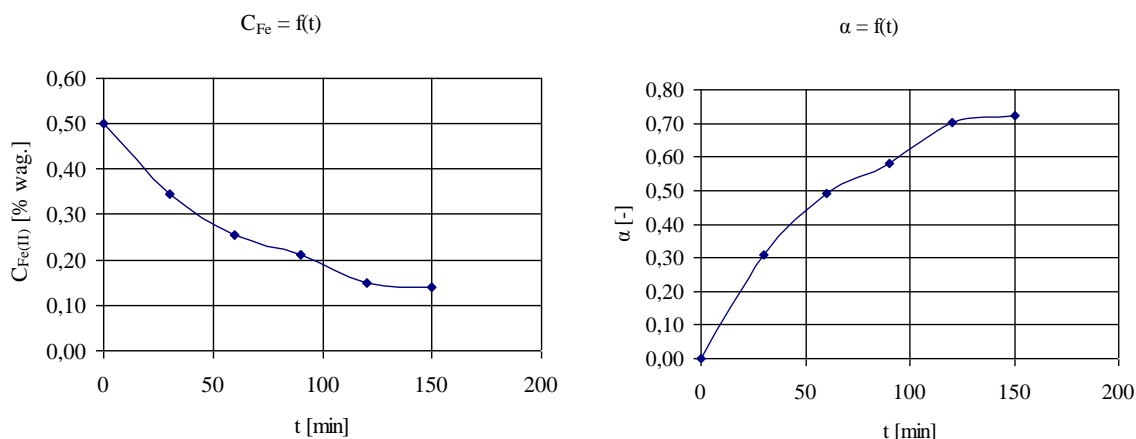
Rys. 7.30. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

$C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{Al_2(SO_4)_3} = 0,025 \text{ mol/dm}^3$, $T=60^\circ\text{C}$, $V_g=60 \text{ l/h}$, $pH=7-8$

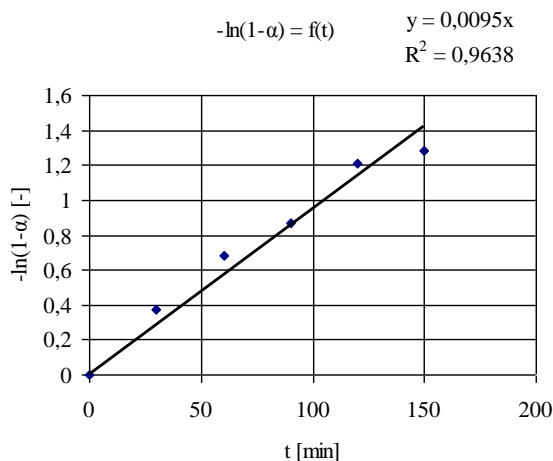
7.3. Tabele i wykresy do punktu 3.2.3.1. „Kinetyka strącania ferrytu żelazowego – magnetytu $Fe_2O_3 \cdot FeO$. Wpływ zmiennych parametrów prowadzonego procesu na przebieg kinetyki strącania.”

Tabela 7.16. Wyniki pomiarów kinetyki dla magnetytu dla $C_0^{FeSO_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $T=60^\circ\text{C}$, $V_g=40 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka + próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} \text{ [% wag.]}$	α [-]
0	27,4198	31,9570	4,5372	1,6300	0,5016	0,0000
30	25,6621	30,5401	4,8780	1,2100	0,3463	0,3095
60	27,8214	32,2701	4,4487	0,8100	0,2542	0,4932
90	24,6627	28,9741	4,3114	0,6500	0,2105	0,5803
120	27,4091	31,8085	4,3994	0,4700	0,1492	0,7026
150	27,0505	31,8291	4,7787	0,4750	0,1388	0,7233



Rys. 7.31. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $T=60^\circ\text{C}$, $V_g=40 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

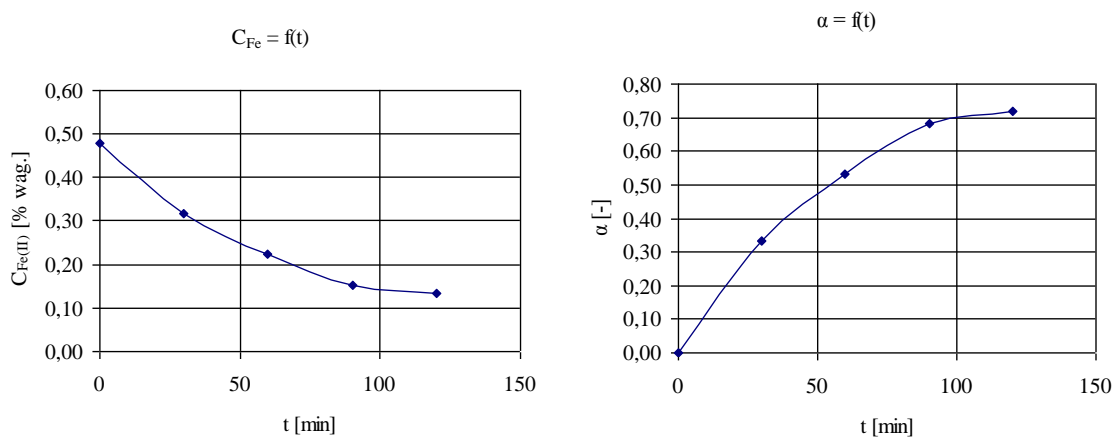


Rys. 7.32. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

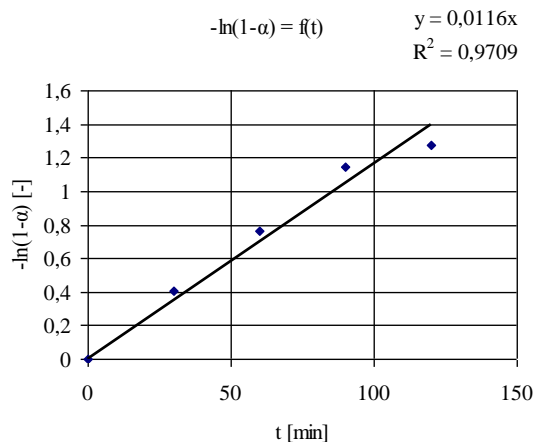
$C_0^{FeSO_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $T=60^\circ\text{C}$, $V_g=40 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

Tabela 7.17. Wyniki pomiarów kinetyki dla magnetytu dla $C_0^{FeSO_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $T=60^\circ\text{C}$, $V_g=60 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka} + \text{próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	V $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} [\% \text{ wag.}]$	$\alpha [-]$
0	30,1896	34,7243	4,5348	1,5500	0,4772	0
30	28,5680	33,2273	4,6593	1,0600	0,3177	0,3344
60	27,8200	32,1423	4,3223	0,6900	0,2229	0,5330
90	29,7668	35,0918	5,3250	0,5800	0,1521	0,6813
120	29,9264	34,9376	5,0112	0,4800	0,1337	0,7198



Rys. 7.33. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $T=60^\circ\text{C}$, $V_g=60 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

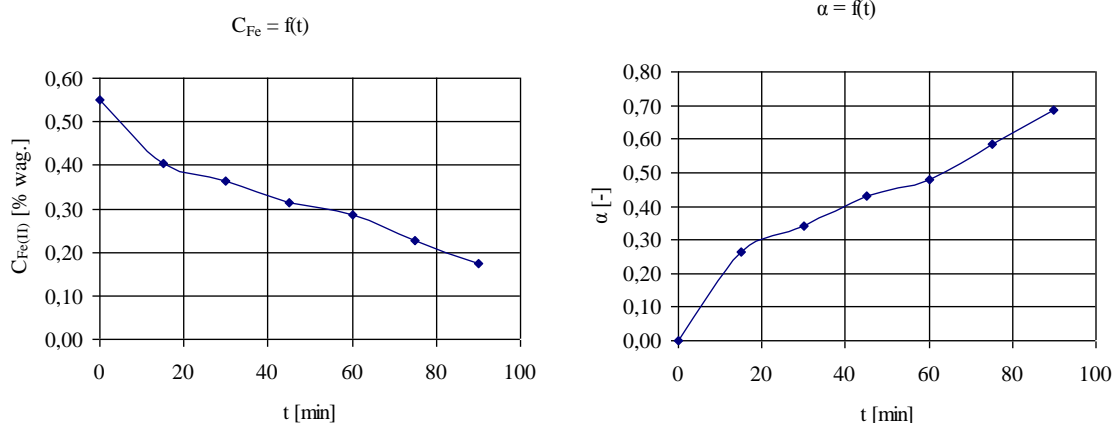


Rys. 7.34. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

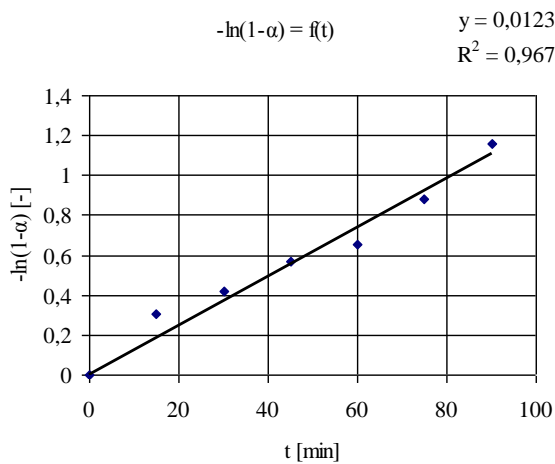
$C_0^{FeSO_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $T=60^\circ\text{C}$, $V_g=60 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

Tabela 7.18. Wyniki pomiarów kinetyki dla magnezytu dla $C_0^{FeSO_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $T=60^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka} + \text{próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} [\% \text{ wag.}]$	α [-]
0	27,4196	32,1334	4,7139	1,8600	0,5509	0
15	29,2048	34,0248	4,8201	1,4000	0,4055	0,2639
30	28,5690	33,1065	4,5375	1,1800	0,3631	0,3409
45	30,1900	35,0065	4,8165	1,0800	0,3131	0,4317
60	29,7944	34,6729	4,8785	1,0000	0,2862	0,4805
75	27,0501	31,8246	4,7745	0,7800	0,2281	0,5860
90	29,9265	34,6869	4,7605	0,5900	0,1730	0,6859



Rys. 7.35. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $T=60^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

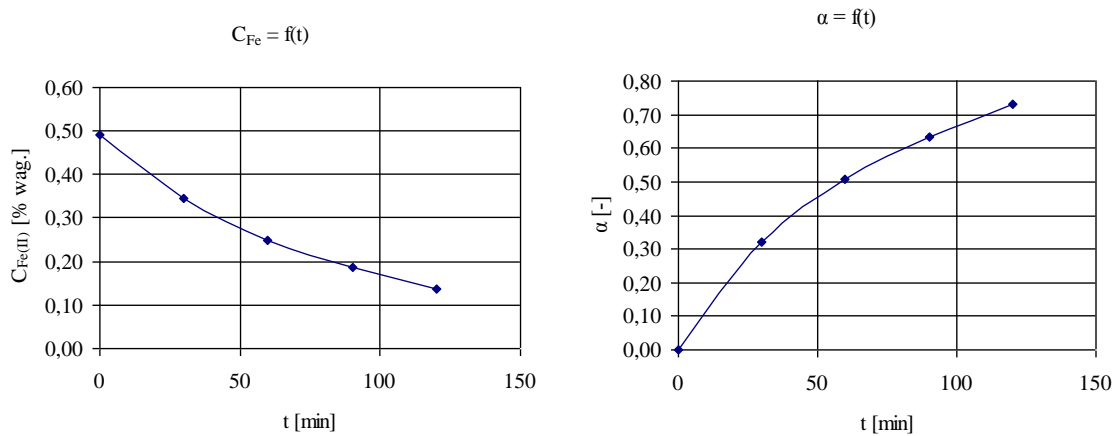


Rys. 7.36. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

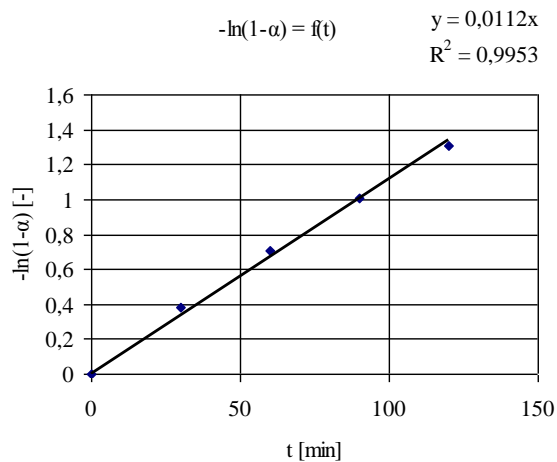
$C_0^{FeSO_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $T=60^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

Tabela 7.19. Wyniki pomiarów kinetyki dla magnetytu dla $C_0^{FeSO_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=40 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka} + \text{próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	V $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} [\% \text{ wag.}]$	$\alpha [-]$
0	27,4085	31,2569	3,8484	1,3500	0,4898	0
30	27,0496	31,2927	4,2431	1,0500	0,3455	0,3198
60	27,8214	32,2864	4,4650	0,8000	0,2502	0,5075
90	24,6538	29,5489	4,8951	0,6500	0,1854	0,6350
120	29,8280	34,5091	4,6811	0,4600	0,1372	0,7299



Rys. 7.37. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=40 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

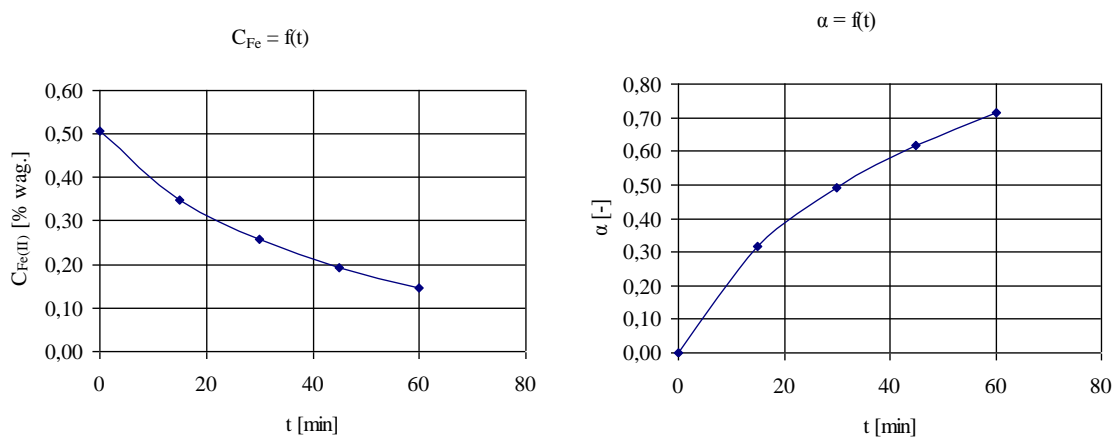


Rys. 7.38. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

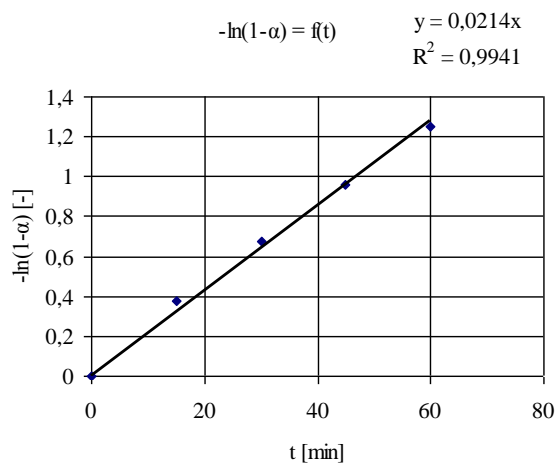
$C_0^{FeSO_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=40 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

Tabela 7.20. Wyniki pomiarów kinetyki dla magnetytu dla $C_0^{FeSO_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=60 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka} + \text{próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	V $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} [\% \text{ wag.}]$	$\alpha [-]$
0	27,8203	32,3562	4,5359	1,6500	0,5079	0
15	28,5695	33,0687	4,4992	1,1200	0,3476	0,3157
30	29,8315	34,3104	4,4789	0,8300	0,2587	0,4906
45	27,4076	31,1517	3,7442	0,5200	0,1939	0,6182
60	27,4082	32,0147	4,6065	0,4800	0,1455	0,7135



Rys. 7.39. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=60 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

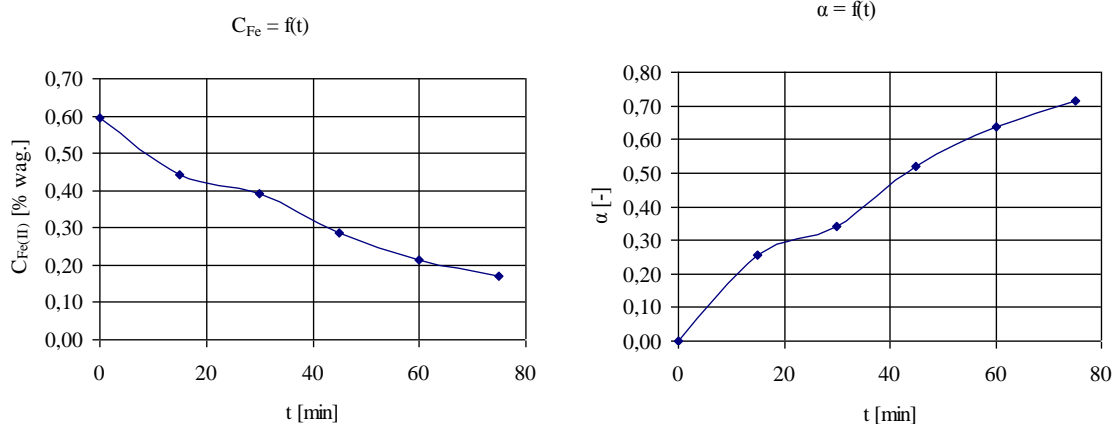


Rys. 7.40. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

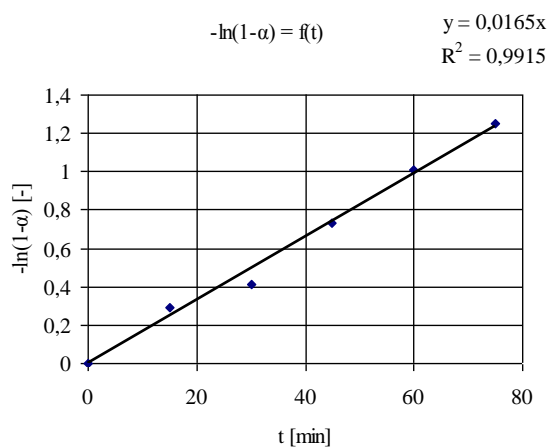
$C_0^{FeSO_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=60 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

Tabela 7.21. Wyniki pomiarów kinetyki dla magnezytu dla $C_0^{FeSO_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka} + \text{próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} [\% \text{ wag.}]$	$\alpha [-]$
0	28,6006	33,1888	4,5882	1,9500	0,5934	0
15	29,9216	35,2245	5,3029	1,6800	0,4423	0,2546
30	27,4092	31,7899	4,3807	1,2300	0,3920	0,3394
45	29,6114	34,4121	4,8007	0,9800	0,2850	0,5197
60	29,8316	34,6220	4,7905	0,7400	0,2157	0,6365
75	27,0500	32,1408	5,0908	0,6200	0,1700	0,7134



Rys. 7.41. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$



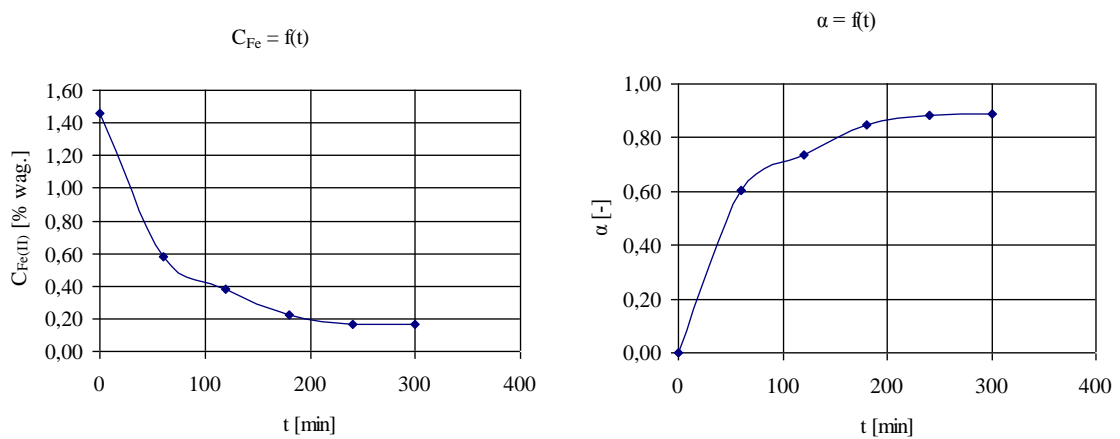
Rys. 7.42. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

$C_0^{FeSO_4} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

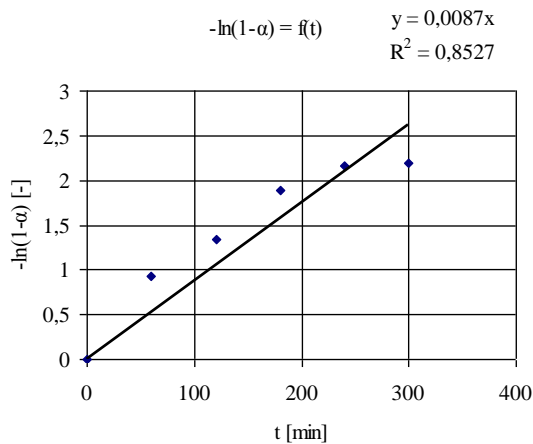
7.4. Tabele i wykresy do podpunktu 3.2.3.2. „Kinetyka strącania ferrytów: żelazowo – niklowego $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$ oraz żelazowo – kobaltowego $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$. Wpływ wprowadzenia obcego jonu (Ni^{2+} lub Co^{2+}) oraz jego stężenia na szybkość reakcji strącania.”

Tabela 7.22. Wyniki pomiarów kinetyki dla NiFe_2O_4 dla $C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,5 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{NiSO}_4} = 0,25$ $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka} + \text{próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} [\% \text{ wag.}]$	$\alpha [-]$
0	25,1604	29,7446	4,5842	4,8000	1,4620	0
60	28,5936	33,1614	4,5679	1,9000	0,5808	0,6027
120	28,9282	33,6719	4,7437	1,3000	0,3826	0,7383
180	29,8301	34,5542	4,7241	0,7500	0,2217	0,8484
240	29,2393	34,1934	4,9541	0,6000	0,1691	0,8843
300	29,8304	34,5174	4,6870	0,5500	0,1638	0,8879



Rys. 7.43. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,5 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{NiSO}_4} = 0,25$ $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

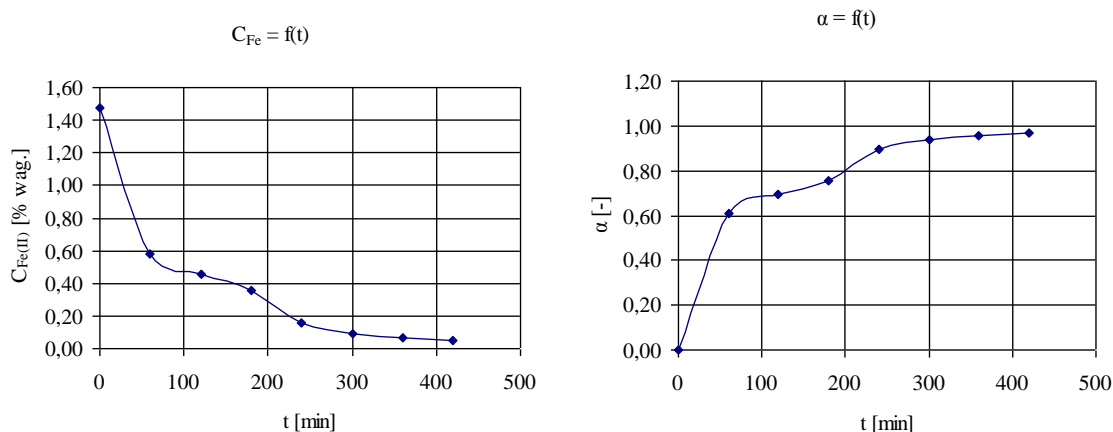


Rys. 7.44. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

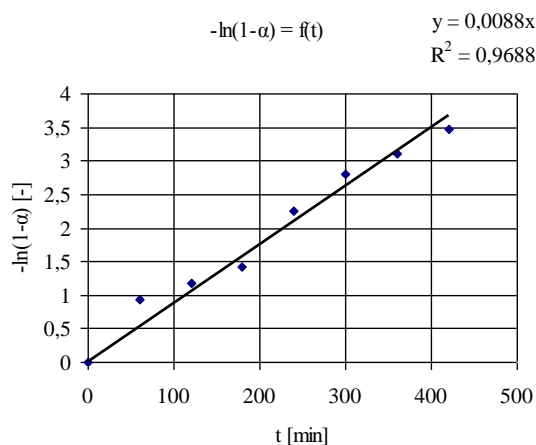
$C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,5 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{NiSO}_4} = 0,25$ $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

Tabela 7.23. Wyniki pomiarów kinetyki dla NiFe_2O_4 dla $C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,5 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{NiSO}_4} = 0,5$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka} + \text{próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} [\% \text{ wag.}]$	$\alpha [-]$
0	28,9270	33,6593	4,7323	5,0000	1,4752	0
60	29,5840	34,1699	4,5859	1,9000	0,5785	0,6079
120	28,8754	33,8002	4,9248	1,6000	0,4536	0,6925
180	25,1588	29,6465	4,4878	1,1500	0,3578	0,7575
240	28,3802	32,9282	4,5480	0,5000	0,1535	0,8959
300	29,7895	34,5123	4,7229	0,3000	0,0887	0,9399
360	27,2270	31,7091	4,4821	0,2100	0,0654	0,9557
420	28,9282	33,4689	4,5407	0,1500	0,0461	0,9687



Rys. 7.45. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,5 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{NiSO}_4} = 0,5$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

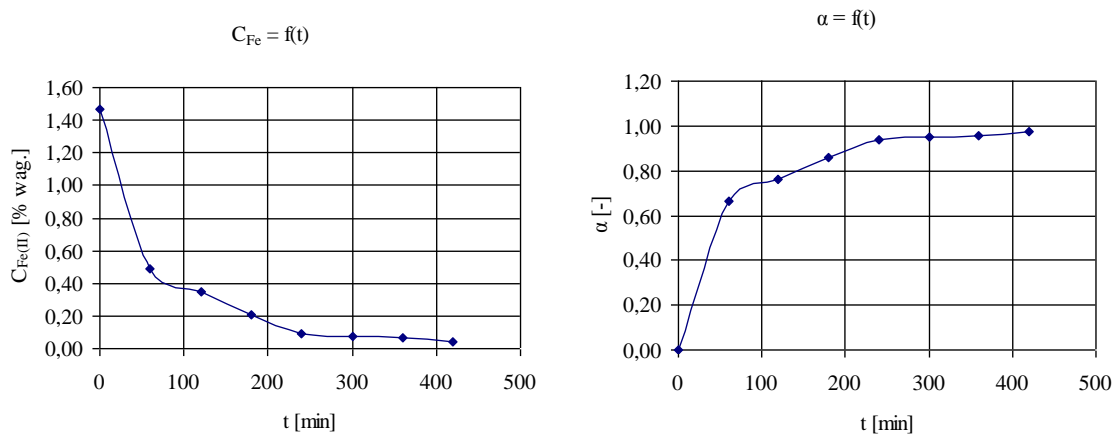


Rys. 7.46. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

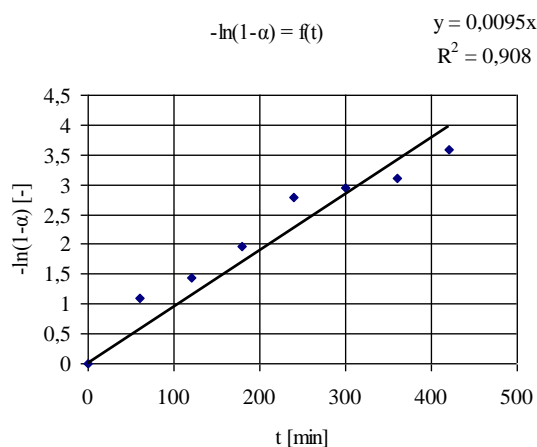
$C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,5 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{NiSO}_4} = 0,5$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

Tabela 7.24. Wyniki pomiarów kinetyki dla NiFe_2O_4 dla $C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,5 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{NiSO}_4} = 0,7$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka} + \text{próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}}$ [% wag.]	α [-]
0	29,5823	34,3412	4,7589	5,0000	1,4670	0
60	29,7842	34,4644	4,6802	1,6500	0,4922	0,6645
120	28,5932	33,1652	4,5720	1,1500	0,3512	0,7606
180	29,0518	33,6691	4,6173	0,6750	0,2041	0,8609
240	29,3747	33,9854	4,6107	0,3000	0,0908	0,9381
300	29,5843	34,1175	4,5333	0,2500	0,0770	0,9475
360	27,2264	31,4770	4,2506	0,2000	0,0657	0,9552
420	28,6085	33,7644	5,1559	0,1500	0,0406	0,9723



Rys. 7.47. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,5 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{NiSO}_4} = 0,7$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

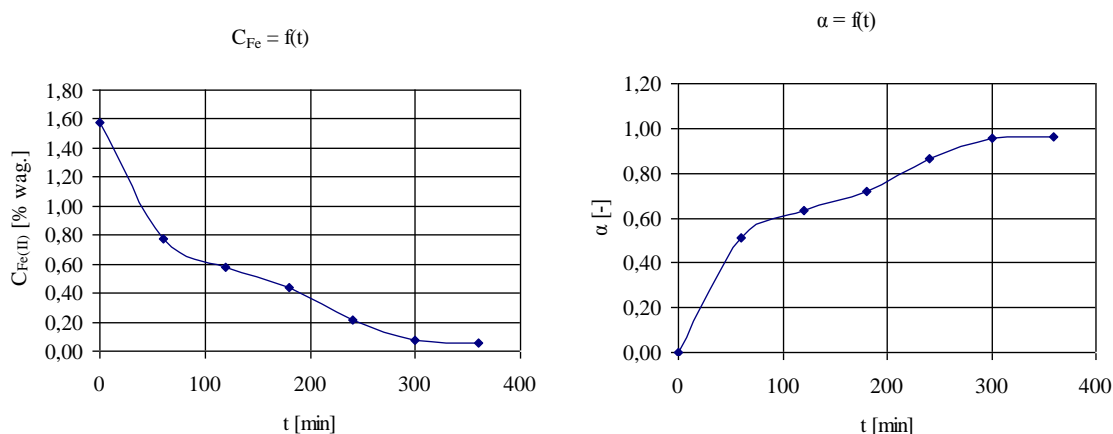


Rys. 7.48. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

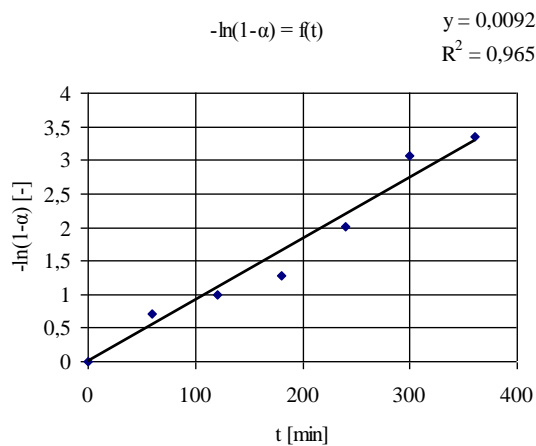
$C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,5 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{NiSO}_4} = 0,7$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

Tabela 7.25. Wyniki pomiarów kinetyki dla CoFe_2O_4 dla $C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,5 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{CoSO}_4} = 0,25$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka} + \text{próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} [\% \text{ wag.}]$	$\alpha [-]$
0	28,6351	33,7622	5,1271	5,8000	1,5795	0
60	29,5563	34,0714	4,5152	2,5000	0,7731	0,5105
120	29,9975	34,4627	4,4652	1,8500	0,5785	0,6338
180	28,2731	32,8680	4,5950	1,4500	0,4406	0,7210
240	28,6391	33,2506	4,6116	0,7000	0,2119	0,8658
300	28,5373	33,2768	4,7395	0,2500	0,0736	0,9534
360	27,5690	32,5670	4,9980	0,2000	0,0559	0,9646



Rys. 7.49. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,5 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{CoSO}_4} = 0,25$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

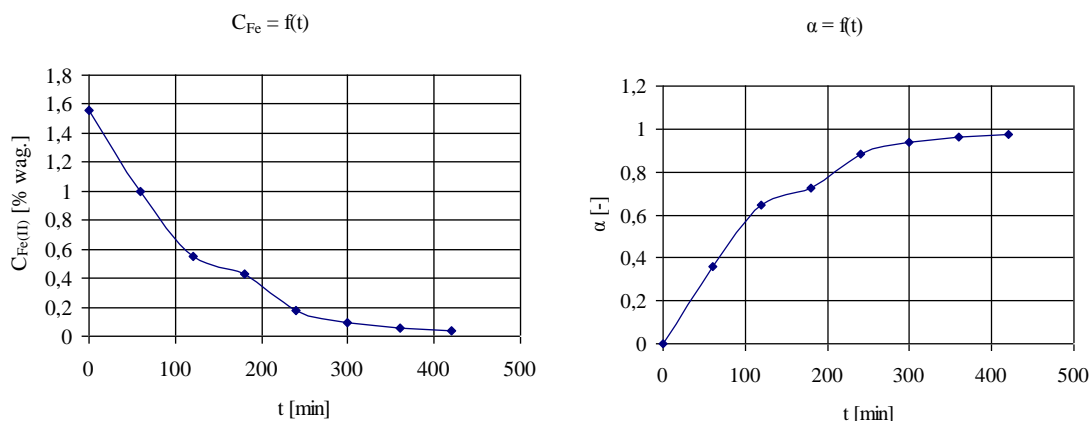


Rys. 7.50. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

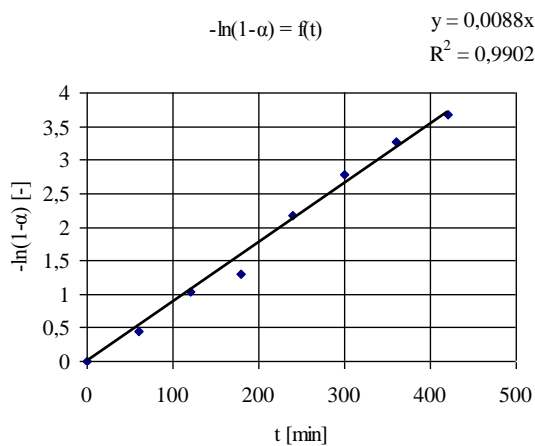
$C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,5 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{CoSO}_4} = 0,25$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

Tabela 7.25. Wyniki pomiarów kinetyki dla CoFe_2O_4 dla $C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,5 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{CoSO}_4} = 0,5$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka} + \text{próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} [\% \text{ wag.}]$	$\alpha [-]$
0	28,2727	33,0324	4,7597	5,3000	1,5547	0
60	29,7314	34,6243	4,8929	3,5000	0,9988	0,3576
120	28,1886	32,4919	4,3034	1,7000	0,5516	0,6452
180	28,6344	33,0575	4,4231	1,3500	0,4262	0,7259
240	28,8569	33,5508	4,6940	0,6000	0,1785	0,8852
300	28,5374	32,8856	4,3482	0,3000	0,0963	0,9380
360	30,2285	34,9295	4,7011	0,2000	0,0594	0,9618
420	25,5689	29,0982	3,5293	0,1000	0,0396	0,9746



Rys. 7.51. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,5 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{CoSO}_4} = 0,5$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

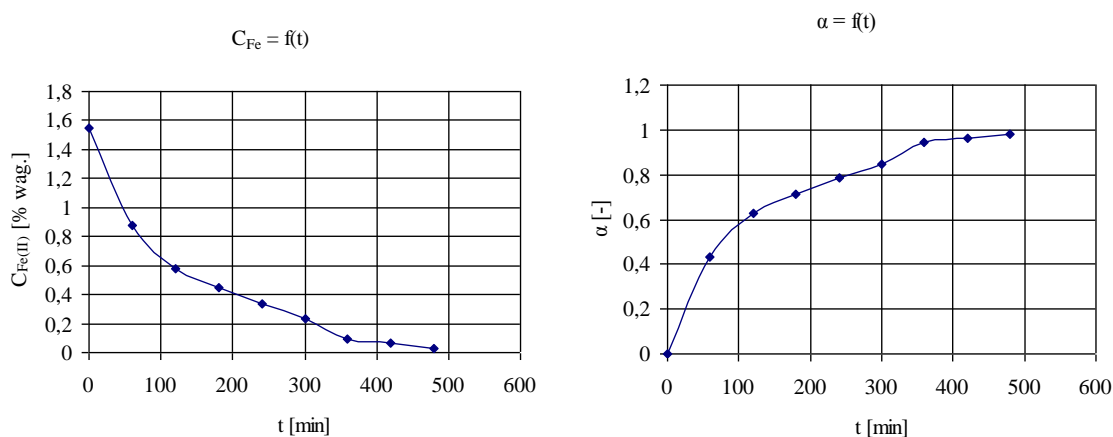


Rys. 7.52. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

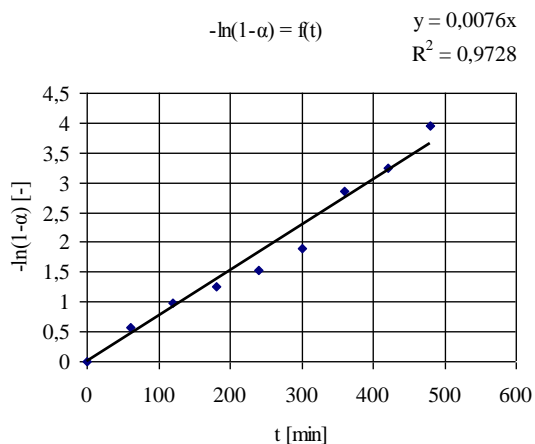
$C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,5 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{CoSO}_4} = 0,5$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

Tabela 7.26. Wyniki pomiarów kinetyki dla CoFe_2O_4 dla $C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,5 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{CoSO}_4} = 0,7$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka} + \text{próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} \text{ [% wag.]}$	α [-]
0	28,2719	33,2335	4,9616	5,5000	1,5478	0
60	29,5563	34,3435	4,7872	3,0000	0,8750	0,4347
120	30,2280	33,8496	3,6216	1,5000	0,5783	0,6264
180	28,6347	33,0308	4,3961	1,4000	0,4447	0,7127
240	30,0114	35,2676	5,2562	1,2500	0,3320	0,7855
300	29,7318	34,2346	4,5028	0,7500	0,2326	0,8497
360	30,0543	34,2789	4,2246	0,2700	0,0892	0,9423
420	27,4075	31,9867	4,5792	0,2000	0,0610	0,9606
480	29,7844	34,4850	4,7006	0,1000	0,0297	0,9808



Rys. 7.53. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,5 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{CoSO}_4} = 0,7$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$



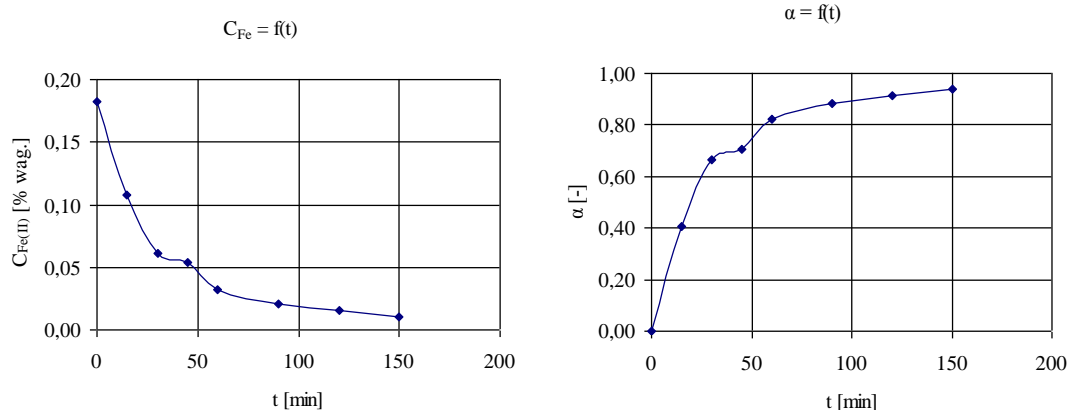
Rys. 7.54. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

$C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,5 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{CoSO}_4} = 0,7$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

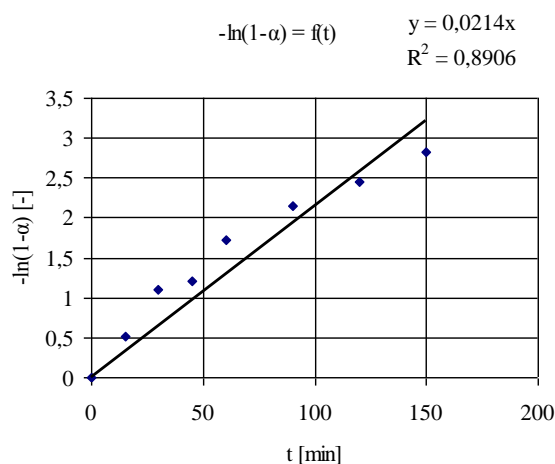
7.5. Tabele i wykresy do punktu 3.2.3.3. „Kinetyka strącania ferrytu: żelazowo – magnezowego $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$. Przykład strącania ferrytu właściwego”

Tabela 7.27. Wyniki pomiarów kinetyki dla MgFe_2O_4 dla $C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{MgSO}_4} = 0,05$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka} + \text{próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} \text{ [% wag.]}$	α [-]
0	29,7843	34,5811	4,7968	0,6250	0,1819	0
15	29,7657	34,4145	4,6488	0,3600	0,1081	0,4057
30	28,6348	33,2127	4,5779	0,2000	0,0610	0,6647
45	28,1888	32,7163	4,5276	0,1750	0,0540	0,7034
60	30,4298	34,7425	4,3128	0,1000	0,0324	0,8220
90	29,9975	34,6300	4,6325	0,0700	0,0211	0,8840
120	27,0775	31,5402	4,4627	0,0500	0,0156	0,9140
150	29,5630	34,7054	5,1424	0,0400	0,0109	0,9403



Rys. 7.55. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{MgSO}_4} = 0,05$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

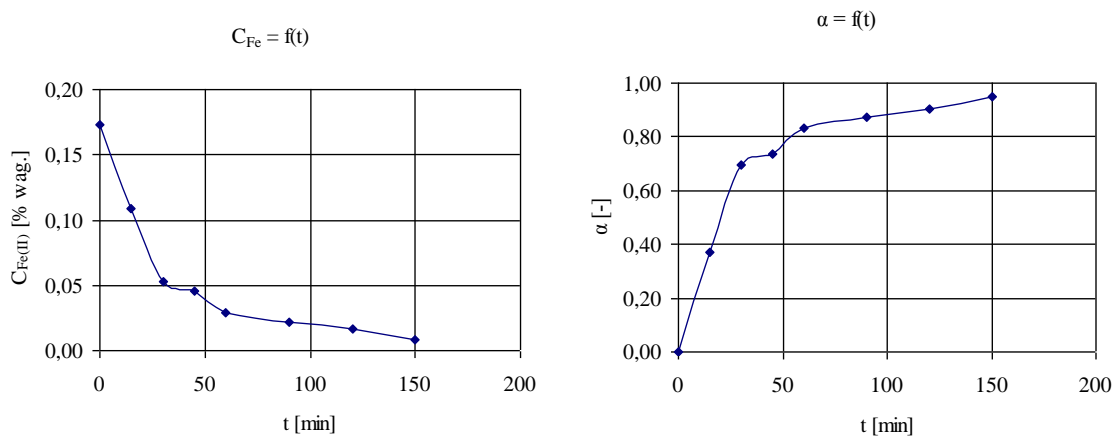


Rys. 7.56. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

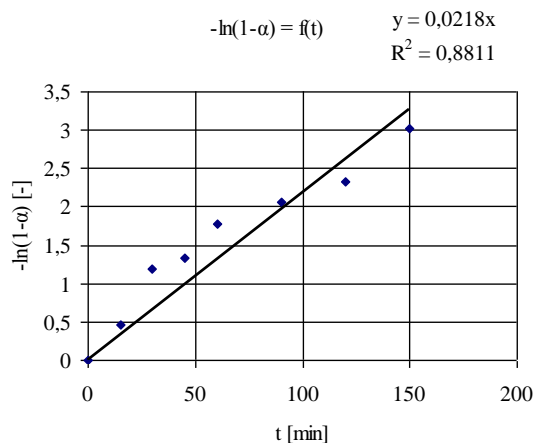
$C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{MgSO}_4} = 0,05$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

Tabela 7.28. Wyniki pomiarów kinetyki dla $MgFe_2O_4$ dla $C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{MgSO_4} = 0,1$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka} + \text{próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} [\% \text{ wag.}]$	$\alpha [-]$
0	29,7654	34,4032	4,6378	0,5750	0,1731	0
15	30,2282	34,3795	4,1513	0,3250	0,1093	0,3685
30	29,7853	34,4370	4,6517	0,1750	0,0525	0,6966
45	27,2513	31,8587	4,6075	0,1500	0,0455	0,7374
60	29,7306	34,5329	4,8023	0,1000	0,0291	0,8320
90	30,4293	35,1504	4,7211	0,0750	0,0222	0,8719
120	29,9972	34,1094	4,1122	0,0500	0,0170	0,9019
150	28,9925	33,1588	4,1663	0,0250	0,0084	0,9516



Rys. 7.57. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{MgSO_4} = 0,1$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

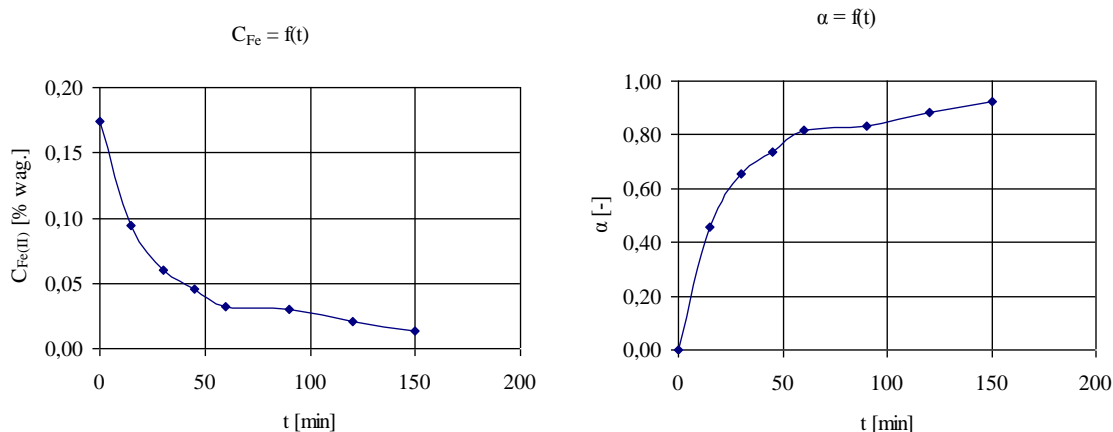


Rys. 7.58. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

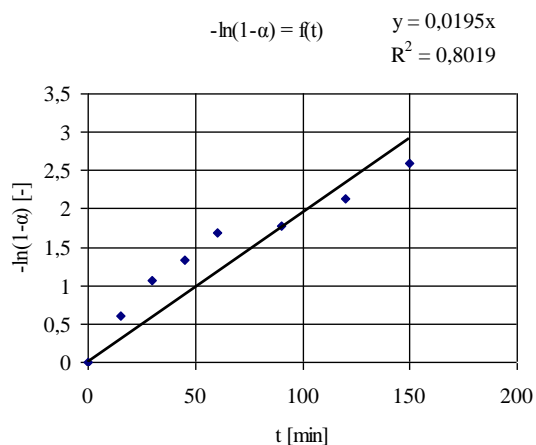
$C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{MgSO_4} = 0,1$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

Tabela 7.29. Wyniki pomiarów kinetyki dla $MgFe_2O_4$ dla $C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{MgSO_4} = 0,2$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka} + \text{próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} [\% \text{ wag.}]$	$\alpha [-]$
0	30,6744	35,6403	4,9659	0,6200	0,1743	0
15	30,4754	34,9066	4,4312	0,3000	0,0945	0,4577
30	30,8797	35,5255	4,6459	0,2000	0,0601	0,6552
45	28,0788	32,6428	4,5640	0,1500	0,0459	0,7368
60	29,2224	33,5567	4,3343	0,1000	0,0322	0,8152
90	27,6002	31,1415	3,5413	0,0750	0,0296	0,8304
120	25,6790	29,0665	3,3875	0,0500	0,0206	0,8818
150	27,8900	32,1552	4,2652	0,0400	0,0131	0,9249



Rys. 7.59. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{MgSO_4} = 0,2$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$



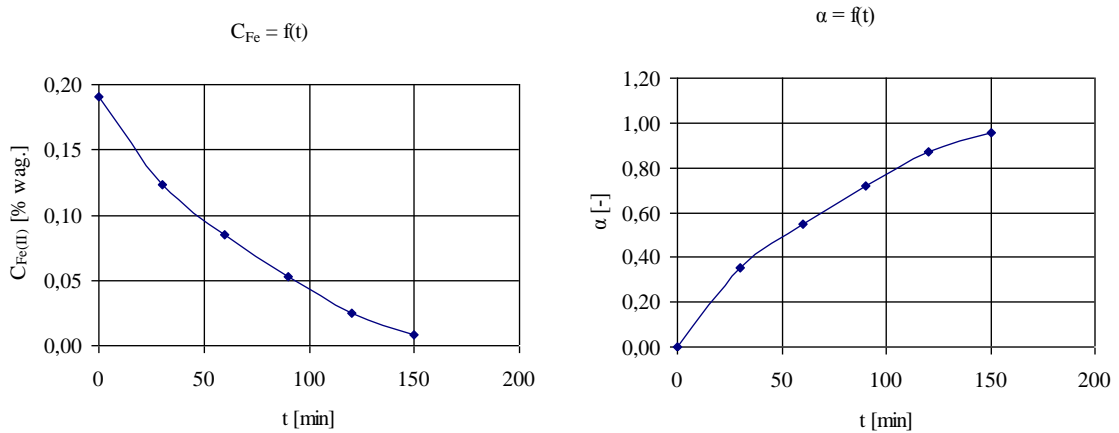
Rys. 7.60. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

$C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{MgSO_4} = 0,2$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

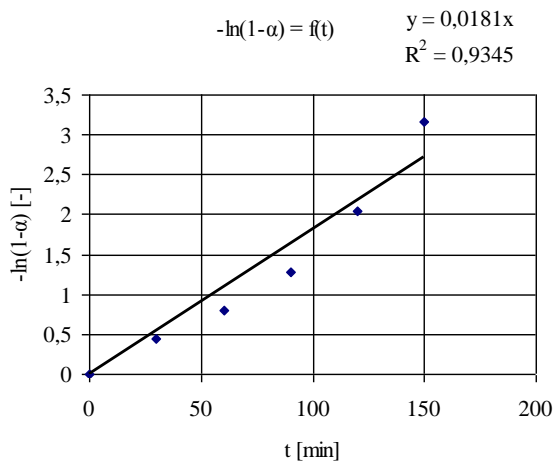
7.6. Tabele i wykresy do punktu 3.2.3.4. "Kinetyka strącania ferrytu: żelazowo – manganowego $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}$ oraz tlenku mieszanego o strukturze bixbytu $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_3$. Wpływ pH środowiska prowadzonego procesu na różnorodność otrzymywanych związków wykazujących własności magnetyczne"

Tabela 7.30. Wyniki pomiarów kinetyki dla MgFe_2O_4 dla $C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{MnSO}_4} = 0,05$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=3-4$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka} + \text{próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} [\% \text{ wag.}]$	$\alpha [-]$
0	29,8306	34,5988	4,7682	0,6500	0,1903	0
30	29,6422	34,1812	4,5390	0,4000	0,1230	0,3535
60	28,2900	32,7838	4,4938	0,2750	0,0854	0,5511
90	28,5644	32,6268	4,0624	0,1550	0,0533	0,7201
120	27,5915	31,8131	4,2217	0,0750	0,0248	0,8697
150	28,1883	32,7041	4,5158	0,0260	0,0080	0,9578



Rys. 7.61. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{MnSO}_4} = 0,05$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=3-4$

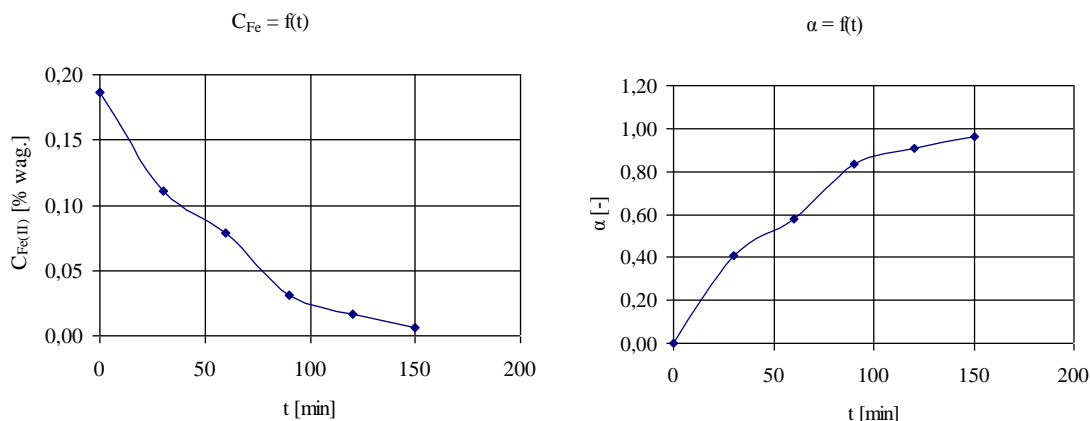


Rys. 7.62. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

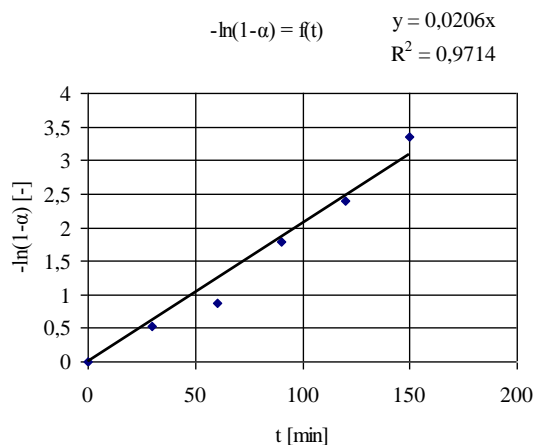
$C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{MnSO}_4} = 0,05$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=3-4$

Tabela 7.30. Wyniki pomiarów kinetyki dla MgFe_2O_4 dla $C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{MnSO}_4} = 0,1$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=3-4$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka} + \text{próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} [\% \text{ wag.}]$	$\alpha [-]$
0	30,1721	34,6545	4,4824	0,6000	0,1869	0
30	27,6596	32,0778	4,4182	0,3500	0,1106	0,4082
60	28,2900	32,7220	4,4320	0,2500	0,0788	0,5786
90	29,6411	34,0905	4,4495	0,1000	0,0314	0,8321
120	29,5544	33,6466	4,0922	0,0500	0,0171	0,9087
150	28,7050	32,9740	4,2690	0,0200	0,0065	0,9650



Rys. 7.63. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{MnSO}_4} = 0,1$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=3-4$

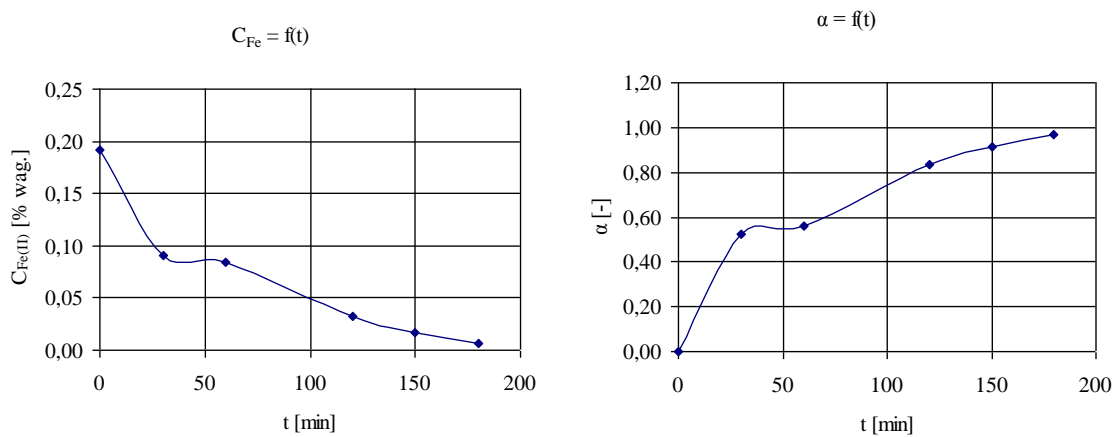


Rys. 7.64. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

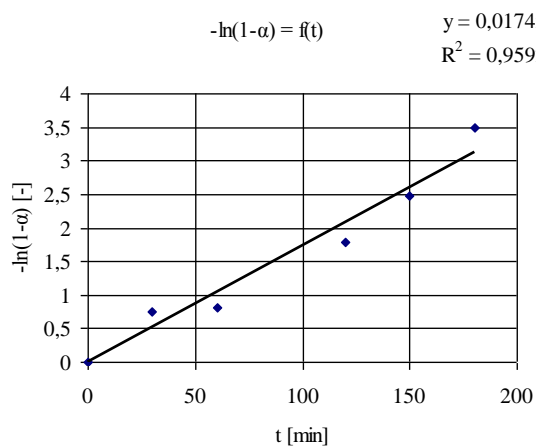
$C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{MnSO}_4} = 0,1$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=3-4$

Tabela 7.31. Wyniki pomiarów kinetyki dla $MgFe_2O_4$ dla $C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{MnSO_4} = 0,05$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka} + \text{próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} [\% \text{ wag.}]$	$\alpha [-]$
0	27,4072	32,1354	4,7282	0,6500	0,1919	0
30	28,2896	32,8957	4,6061	0,3000	0,0909	0,5262
60	27,5913	32,1393	4,5480	0,2750	0,0844	0,5602
120	28,1872	32,5471	4,3600	0,1000	0,0320	0,8332
150	29,5542	33,8568	4,3026	0,0500	0,0162	0,9155
180	27,5645	32,3351	4,7706	0,0200	0,0059	0,9695



Rys. 7.65. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{MnSO_4} = 0,05$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

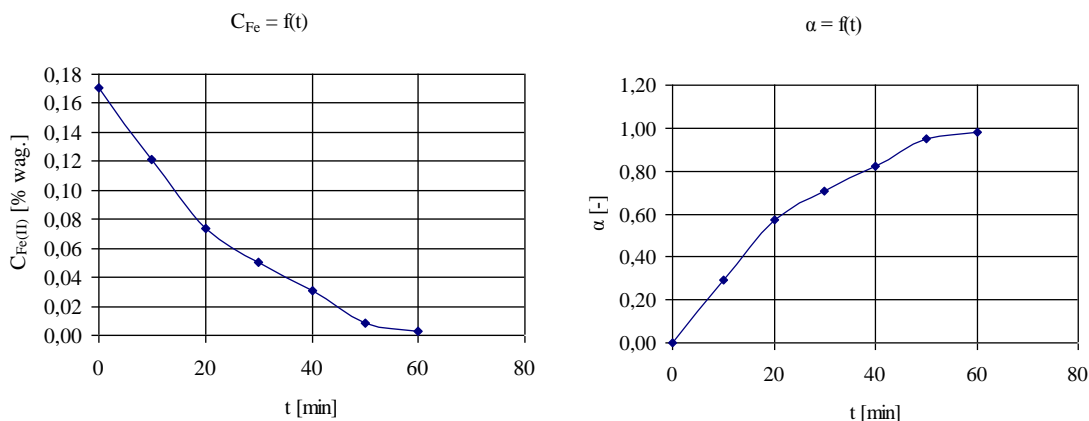


Rys. 7.66. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

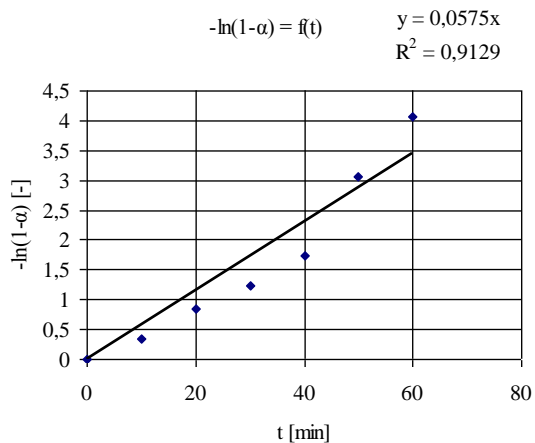
$C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{MnSO_4} = 0,05$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=7-8$

Tabela 7.32. Wyniki pomiarów kinetyki dla $MgFe_2O_4$ dla $C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{MnSO_4} = 0,05$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=11-12$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka + próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} [\% \text{ wag.}]$	$\alpha [-]$
0	28,8546	33,7650	4,9105	0,6000	0,1706	0
10	29,8136	34,4338	4,6202	0,4000	0,1209	0,2915
20	31,7278	36,4911	4,7634	0,2500	0,0733	0,5705
30	29,4198	34,2914	4,8717	0,1750	0,0502	0,7060
40	28,8341	33,4403	4,6062	0,1000	0,0303	0,8223
50	27,8943	32,2450	4,3507	0,0250	0,0080	0,9530
60	27,1392	31,9174	4,7782	0,0100	0,0029	0,9829



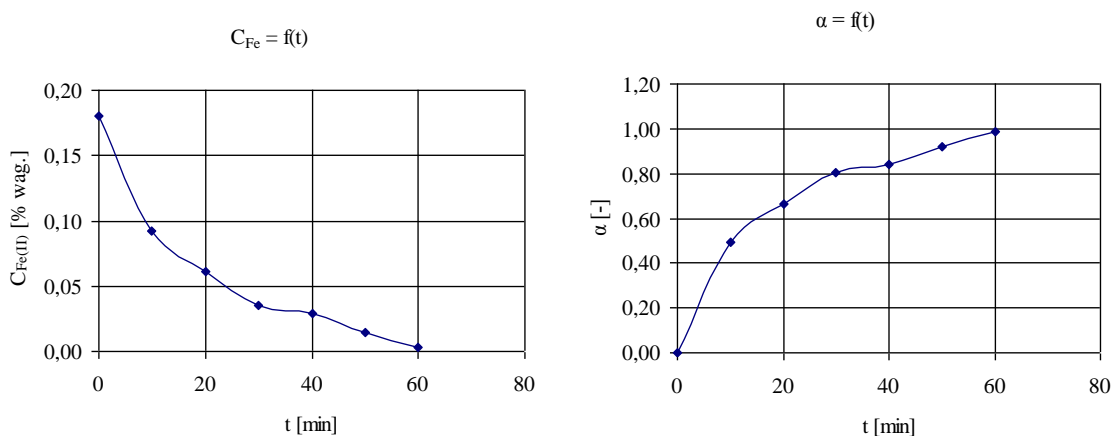
Rys. 7.67. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{MnSO_4} = 0,05$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=11-12$



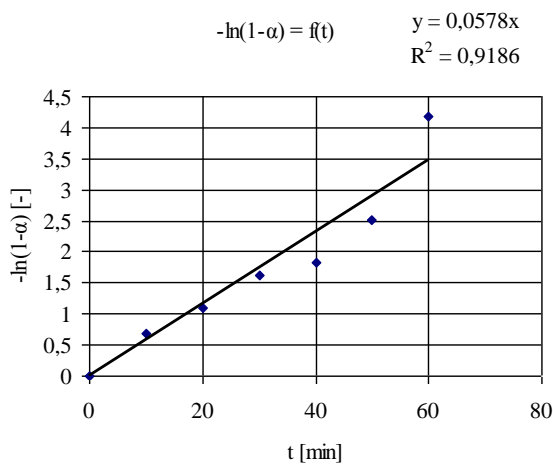
Rys. 7.68. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu: $C_0^{FeSO_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{MnSO_4} = 0,05$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=11-12$

Tabela 7.33. Wyniki pomiarów kinetyki dla MgFe_2O_4 dla $C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{MnSO}_4} = 0,1$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=11-12$

czas [min]	m_{naczynka} [g]	$m_{\text{naczynka} + \text{próbka}}$ [g]	$m_{\text{próbki}}$ [g]	$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$m_{\text{Fe(II)}} [\% \text{ wag.}]$	α [-]
0	29,8135	34,4583	4,6449	0,6000	0,1804	0
10	29,4195	34,7448	5,3253	0,3500	0,0918	0,4912
20	31,7265	36,3275	4,6010	0,2000	0,0607	0,6635
30	28,8343	33,7192	4,8849	0,1250	0,0357	0,8019
40	27,9036	32,7358	4,8322	0,1000	0,0289	0,8398
50	28,8540	33,5757	4,7217	0,0500	0,0148	0,9180
60	27,1380	32,1478	5,0098	0,0100	0,0028	0,9845



Rys. 7.69. Wykres zależności: stężenia żelaza (II) od czasu oraz stopnia przemiany w funkcji czasu. Parametry procesu: $C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{MnSO}_4} = 0,1$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=11-12$



Rys. 7.70. Wykres zależności $-\ln(1-\alpha) = f(t)$ dla reakcji pierwszego rzędu. Parametry procesu:

$C_0^{\text{FeSO}_4} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $C_0^{\text{MnSO}_4} = 0,1$, $T=80^\circ\text{C}$, $V_g=80 \text{ l/h}$, $\text{pH}=11-12$

8. Wykaz cytowanego piśmiennictwa

- [1] A. H. Morrish – „Fizyczne podstawy magnetyzmu”, PWN, Warszawa 1970
- [2] G. H. Ibach, M. Luth – „Fizyka ciała stałego”, WNT, Warszawa 1996
- [3] P. W. Atkins – „Chemia fizyczna”, PWN, Warszawa 2003
- [4] S. Chikazumi – „Physics of ferromagnetism”, Oxford University Press, 1997
- [5] R. M. Cornell, U. Schwertmann – „The iron oxides in the laboratory: preparation and characterization”, Wiley – VCH, Weinheim 1996
- [6] J. D. Fidelus – „Raport o nanoproszkach domieszkowanych”, Laboratorium Materiałów Nanokrystalicznych, Instytut Wysokich Ciśnień PAN, Warszawa 2007
- [7] D. – H. Chen, X.-R. He – „Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method”, Material Research Bulletin 36 (2001) 1369-1377, Taiwan
- [8] J. Xu, H. Yang, W. Fu, K. Du, Y. Sui, J. Chen, Y. Zeng, M. Li, G. Zou – “Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol-gel method”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 309 (2007), 307-311
- [9] N.J. Tang, W. Zhong, H.Y. Jiang, X.L. Wu, W. Liu, Y. W. Du – “Nanostructured magnetite (Fe_3O_4) thin films prepared by sol – gel method”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 282 (2004), 92-95
- [10] X.-H. Huang, Z.-H. Chen – “ CoFe_2O_4 nanoparticles hosted in silica xerogels”, Scripta Materialia 54 (2006), 169-173
- [11] Y.-H. Deng, Ch.-Ch. Wang, J.-H. Hu, W.-L. Yang, S.-K. Fu – “Investigation of formation of silica-coated magnetite nanoparticles via sol-gel approach”, Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 262 (2005), 87-93
- [12] S. Z., Dairong Chen, X. J., S. Liu – “Facile fabrication of long $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}$ and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hollow fibres using sol-gel combined co-electrospinning technology”, Journal of Colloid and Interface Science 308 (2007), 265 - 270
- [13] Y.-W. Ju, J.-H. Park, H.-R. Jung, S.-J. Cho, W.-J. Lee – “Electrospun MnFe_2O_4 nanofibres: Preparation and morphology”, Composites Science and Technology 68 (2008), 1704-1709
- [14] D. Zhang, X. Zhang, X. Ni, J. Song, H. Zheng – “Low-temperature fabrication of MnFe_2O_4 octahedrons: Magnetic and electrochemical properties”, Chemical Physics Letters 426 (2006), 120-123
- [15] D. Barb, L. Diamandescu, D. Mihaila – Tarabasanu, A. Rusi, M. Morariu, Hyperfine Inter. 53, 1990, 285
- [16] L. Diamandescu, D. Mihaila – Tarabasanu, N. Popescu – Pogrian, Materials Letters 27, 1996, 253 – 257
- [17] R. M. Cornell, R. Givanali, P. W. Schindler, Clap Clay Minerals 35, 1987, 21

- [18] L. Diamandescu, D. Mihaila – Tarabasanu, N. Popescu – Pogriion, A. Totovina, I. Bibicu – “Hydrothermal synthesis and characterization of some polycrystalline α – iron oxides”, *Ceramics International* 25 (1999), 689 – 692
- [19] H. Deng, H. Chen, H. Li – „Synthesis of crystal MFe_2O_4 ($M = Mg, Cu, Ni$) microspheres”, *Materials Chemistry and Physics* 101 (2007), 509 – 513
- [20] J. Ding, P.G. McCormick, R. Street – “Formation of spinel Mn – ferrite during mechanical alloying”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 171 (1997), 309 - 314
- [21] M. D. Alcala, J. M. Croado, C. Real – “Synthesis of nanocrystalline magnetite by mechanical alloying of iron and hematite”, *Journal of materials science* 39 (2004), 2365-2370
- [22] E. Manova, B. Kunev, D. Paneva, I. Mitov, L. Petrov - „Mechano – synthesis, characterization and magnetic properties of nanoparticles of cobalt ferrite, $CoFe_2O_4$ ” –*Chem. Mater.* 2004, 16, 5689 – 5696
- [23] V. V. Namboodiri, R. S. Verma, *Green Chemistry* 3 (2001), 146 – 148
- [24] F. Bensebaa, F. Zavaliche, P. L. Ecuyer, R. W. Cochrane, T. Veres – „Microwave synthesis and characterization of Co – ferrite nanoparticles”, *Journal of Colloid and Interface Science* 277 (2004), 104 – 110
- [25] W.– W. Wang – „Microwave – induced polyol – process synthesis of $M^{II}Fe_2O_4$ ($M = Mn, Co$) nanoparticles and magnetic property”, *Materials Chemistry and Physics* 108 (2008), 227 – 231
- [26] S. Verma, P. A. Joy, Y. B. Khollam, H. S. Potdar, S. B. Deshpande – „Synthesis of nanosized $MgFe_2O_4$ powders by microwave hydrothermal method, *Materials Letters* 58 (2004), 1092 – 1095
- [27] H. Yu, S. Yang – “Formation of crystalline $MnFe_2O_4$ powder by flame-combusting freeze-dried citrate precursors”, *Journal of Alloys and Compounds* 394 (2005). 296 – 291
- [28] A. Narębska – “Membrany i membranowe techniki rozdzielcze”, *UMK*, 1997, 359 – 411
- [29] H. Cassado, C. Izquierdo, S. Fuentes, M. L. Moya – *Journal of Chemistry Education*, 1994, 71, 446
- [30] C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, Z. J. Zhang – “Reverse micelle synthesis and characterization of superparamagnetic $MnFe_2O_4$ spinel ferrite nanocrystallites”, *The Journal of Physical Chemistry*, 104 (2000), 1141 – 1145
- [31] T. Hirai, J. Kobayashi, I. Komasaawa – “Preparation of acicular ferrite fine particles using an emulsion liquid membrane system”, *Langmuir*, 1999, 15, 6291 – 6298
- [32] M. Ławecka, M. Leonowicz, M. Kopcewicz, A. Ślawska – Waniewska, J. Kozubowski, G.I. Dzhardimalieva, A.S. Rosenberg, A. Pomogailo “Struktura kompozytu polimer – nanocząstka o właściwościach ferromagnetycznych” – *Composites* 4 (2002) 5

- [33] X.M. Liu, G. Yang, S.Y. Fu - "Mass synthesis of nanocrystalline spinel ferrites by a polymer-pyrolysis route", *Materials Science and Engineering C* 27 (2007) 750-755
- [34] H. Liu, Y. Wei, P. Li, Y. Zhang, Y. Sun - "Catalytic synthesis of nanosized hematite particles in solution", *Materials Chemistry and Physics* 102 (2007) 1-6
- [35] E. Tronc, P. Bellewille, J.P. Jolivet, J. Livage, *Langmuir* 8 (1992) 313
- [36] N. Mihara, H. Kawasaki, H. Kumazawa, W. Choi, J. Kwak, H. Choi - "The effect of adding phosphate on the size of extremely fine needle-like lipidocrocoite particles prepared by oxidizing an aqueous suspension of ferrous hydroxide", *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 80 (2002) 764 - 768
- [37] L.A. Cobos Crus, C.A. Martinez Perez, H. A. Mnonreal Romero, P. E. Garcia Casillas - "Synthesis of magnetite nanoparticles - β - cyclodextrin complex", *Journal of Alloys and Compounds* 466 (2008), 330-334
- [38] M. Rashad - "Synthesis and magnetic properties of manganese ferrite from low grade manganese ore", *Materials Science and Engineering B* 127 (2006) 123 - 129
- [39] T. Bala, C. Raj Sankar, M. Baidakova, V. Osipov, T. Enoki, P. A. Joy, B. L. V. Prasad, M. Sastry - "Cobalt and magnesium ferrite nanoparticles: preparation using liquid foams as templates and their magnetic characteristics", *Langmuir* 2005, 21, 10638 - 10643
- [40] A.N. Epikhin, A. V. Krylova - "Preparation of iron oxide pigments for mineral paints from solid iron-containing waste", *Russian Journal of applied chemistry*, vol. 76, nr 1, (2003) 20-22
- [41] http://portalwiedzy.onet.pl/17902,,,liczba_olejowa,haslo.html
- [42] F. Bondioli, A. M. Ferrari, C. Leonelli, T. Manfredini, *Materials Research Bulletin* - "Syntheses of Fe₂O₃/silica red inorganic inclusion pigments for ceramic applications" -, vol. 33, nr 5, 1998, 723-729
- [43] F. Padella, C. Alvani, A. La Barbera, G. Ennas, R. Liberatore, F. Varsano, *Master. Chem. Phys.* 90 (1) (2005) 172-177
- [44] S.-L. Kuo, N.-L. Wu - "Electrochemical characterization on MnFe₂O₄/carbon black composite aqueous supercapacitors", *Journal of Power Sources* 162 (2006), 1437 - 1443
- [45] T. Bala, C.R. Sankar, M. Baidakova, V. Osipov, T. Enoki, P. A. Joy, B. L. V. Prasad, M. Sastry - "Cobalt and magnesium ferrite nanoparticles: preparation using liquid foams as templates and their magnetic characteristics" - *Langmuir* 2005, 21, 10638 - 10643
- [46] J. Burcan, A. Sławińska, R. Bednarek - "Badania magnetyczne, badania i aplikacje medyczne" Katedra Konstrukcji Precyzyjnych Politechnika Łódzka, Warsztaty Tribologiczne - Biotribologia, Łódź 2007
- [47] J. Prodelalova, B. Rittich, A. Spanova, K. Petrova, M. J. Benes - "Isolation of genomic DNA using magnetic cobalt ferrite and silica particles"

- [48] P. Kuśtrowski, J. Surman, L. Chmielarz, R. Dziembaj - "Influence of preparation method of hematite catalyst precursors on their catalytic activity in dehydrogenation of ethylbenzene to styrene", Polish Journal of Chemical Technology, 2000, 3, 27 – 30
- [49] H. Grabowska, W. Miśta, M. Zawadzki, J. Wrzyszczyk - "Catalytic properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ system in alkylation reactions of chosen hydroxyarenes with methanol", Polish Journal of Chemical Technology, 5, 3, 32-34, 2003
- [50] G. Zhang, J. Qu, A. T. Cooper, R. Wu - "CuFe₂O₄/activated carbon composite: a novel magnetic adsorbent for the removal of acid orange II and catalytic regeneration", Chemosphere 68 (2007) 1058 – 1066
- [51] L. C. A. Oliveira, D. I. Petkowicz, A. Smaniotto, S. B. C. Perghar - "Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water", Water Research 38 (2004), 3699 – 3704
- [52] A. Przepiera – „Równowaga rozpuszczalności soli w roztworach elektrolitów, układy typu $\text{MeSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ”, Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 1999
- [53] K. Przepiera, A. Przepiera – "Utilization of waste iron (II) sulfate from titanium dioxide production for preparation of precipitated iron oxides", Polish Journal of Chemical Technology, 3, 2, 20 – 25, 2001
- [54] K. Przepiera, A. Przepiera, M. Jabłoński, J. Wolska – „Preparation of zinc ferrite by oxidative precipitation method”, Polish Journal of Applied Chemistry XLIX, 3, 245-252, 2005
- [55] Karta charakterystyki – „Siarczan żelaza II (siedmiowodny)”
- [56]. P. W. Atkins – „Chemia fizyczna”, PWN, Warszawa 2003, 735 – 752
- [57]. R. M. Cornell, U. Schwertmann – “The iron oxides in the laboratory”, Wiley – VCH, Weinheim 1996
- [58] F. Strękowski – „Mieszanie i mieszalniki“, WNT, Warszawa 1981
- [59] Z. Orzechowski, J. Prywer, R. Zarzycki – „Mechanika płynów w inżynierii środowiska“, WNT, 2001
- [60] C. Sudakar, G. N. Subbanna, T. R. N. Kutty – “Effect of cationic substituents on particle morphology of goethite and the magnetic properties of maghemite derived from substituted goethite”, Journal of Materials Science 39 (2004), 4271 – 4286
- [61] S. Yahya, A. M. Shah, A. A. Rahim, N. H. Abd Aziz, R. Roslan – „Phase transformation of rust in the presence of various tannins”, Journal of Physical Science, 19 (1), 2008, 31-41
- [62] D. Peak, R. G. Ford, D. L. Sparks – “An in situ ATR-FTIR investigation of sulfate bonding mechanisms on goethite”, Journal of Colloid and Interface Science 218 (1999), 289 – 299

- [63] S. Musić, I. Nowik, M. Ristić, Z. Orehovec, S. Popović – „The effect of bicarbonate / carbonate ions on the formulation of iron rust”, *Croatica Chemica Acta*, CAACAA 77 (1-2), (2004), 141-151
- [64] S. J. Hug – “In situ Fourier Transform Infrared measurements of sulfate adsorption on hematite in aqueous solutions”, *Journal of colloid and interface science* 188, (1997), 415 - 422
- [65] PN-EN 13758-1 A1:2007 „Tekstylnia. Właściwości ochronne przed działaniem UV”
- [66] Dane rynkowe na rok 2010 dzięki współpracy z firmami BASF i CPS
- [67] A. Wolska – “Psychofizjologia widzenia”, *Technika świetlna*, 1989, 135
- [68] Shannon, Prewitt – „Effective ionic radii in oxides and fluorides”, *Acta Crystallographica Section B – Structural Crystallography and crystal chemistry* B 25, (1969), 925 - 927
- [69] PN-C-04605-02:1992 “Woda i ścieki. Badania zawartości glinu. Oznaczanie glinu metodą z eriochromacyjaniną R”
- [70] M. A. Legodi, D. de Waal – „The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste”, *Department of Chemistry, University of Pretoria, South Africa* 2007
- [71] K. Handa, A. H. Morrish – “Magnetite to maghemite transformation in ultrafine particle”, *Journal de Physique*, C1, nr1, T38 (1977), 321 – 322
- [72] S. Yean, L. Cong – “Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate”, *Journal of Materials Research Society*, vol 30, nr 12 (2005), 3255 – 3264
- [73] D. M. Escobar, C. Arroyave, J. Calderon, I. Margarit - “Paintings pigmented with doped magnetite preliminary evaluation anticorrosive properties”, *Revista Facultad de Ingenieria Universidad de Antioquia*, 041 (2007), 21 – 30
- [74] B. T. Naughton – “Magnetic nanoparticles for power electronics” (praca doktorska) *Materials Science and Engineering, University of California, Santa Barbara*, 2006
- [75] K. S. Rane, V. M. S. Vernekar, P. Y. Sawant – “Dielectric behaviour of $MgFe_2O_4$ prepared from chemically beneficiated iron ore rejects”, *Bull Mater Science*, vol. 24, nr 3 (2001), 323 – 330
- [76] G. Madhurumbal, S. C. Mojumdar, P. Ramasamy – “TG, DTA, FTIR and Raman spectral analysis of Zn/Mg ammonium sulfate mixed crystals”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol 78, nr 1 (2004), 125 - 133
- [77] S. Hui, Z. Hui, D. G. Evans, D. Xue – “Synthesis and characterization of nanoscale magnetic drug inorganic composites”, *Chinese Science Bulletin*, vol. 50, nr 8 752 (2005), 752 – 757

- [78] M. Koneracka, V. Zavisova, M. Timko, P. Kopcansky, N. Tomasovicova, K. Csach – “Magnetic properties of encapsulated magnetic in PLGA nanospheres, Acta Physica Polonica A, vol 113, nr 1 (2008), 595 – 598
- [79] B. B. Burton, D. N. Goldstein, S. M. George – “Atomic layer depossition of Mg-O using BN(ethylcyclopenta dietyl) magnesium and H₂O”, Journal Physical of Chemistry C, vol 113 (2009), 1939 – 1946
- [80] PN-C-04554-4:1999
- [81] B. Gillot, F. Jemmali - “Electrical Conduction Mechanism in Al-, Cr-, and Zn-Substituted Magnetites over the Temperature Range 77 to 1000 K”, Physica Status Solidi A, vol. 77, (1983), 339 – 346
- [82] G. Dehe, B. Seidel, K. Melzer, C. Michalk – “Determination of a cation distribution model of the spinel system Fe_{3-x}Al_xO₄”, Physica Status Solidi A, vol 31, (1975), 339 – 447
- [83] S.J. Pickart, A.C. Turnock – “[Magnetic properties of solid solutions of Fe₃O₄ and FeAl₂O₄](#)”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 10, (1959), 242-244
- [84] C. S. Xavier, R. A. Candeia, M. I. B. Bernardi, S. J. G. Lima, E. Longo, C. A. Paskocimas, L. E. B. Soledade, A. G. Souza, I. M. G. Santos – “Effect of the modifier ion on the properties MgFe₂O₄ and ZnFe₂O₄ pigments, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 87, (2007) 3, 709 – 713
- [85] <http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/bixbyite.pdf>
- [86] S. Blöß, M. Jansen - “Synthesis of microscale particles of ternary sulphides via an adjusted polyol – route”, Journal of Chemical Sciences, 58B, (2003), 1075 – 1078
- [87] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands – “Feynmana wykłady z fizyki tom II”, vol. 1, PWN, (1970), 253 – 256
- [88] M. Ziółek, I. Nowak – „Kataliza heterogeniczna – wybrane zagadnienia”, PWN 1999
- [89] A. Ougour, G. Coudurier, J. C. Vedrine – “[Acid–base properties of metallic oxide catalysts studied by conversion of propan-2-ol](#)”, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 89 (1993), 3151-3155
- [90] W. Mizerski - “Tablice chemiczne”, WA, W-wa 2003
- [91] L. Jones, P. W. Atkins – „Chemia ogólna, cząsteczki, materia, reakcje”, PWN, W-wa 2004
- [92] A. Cygański – „Metody spektroskopowe w chemii analitycznej” WNT, W-wa, 2002, 201-245, 261-264
- [93] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle – “Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych”, PWN, W-wa, 2007, 78-79
- [94] W. Szczepaniak - „Metody instrumentalne w analizie chemicznej”, PWN, Warszawa 1997, 373 – 379

- [95] J. Więckowska – „Termiczna analiza w badaniach kinetyki reakcji”, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, 1989, 6 – 7, 16 – 26
- [96] J. Więckowska – „Termiczna analiza różnicowa i termogravimetria”, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, 1977, 4 – 7, 21
- [97] www.laboratoria.net.pl
- [98] www.mlyniec.gda.pl
- [99] Z. Bojarski – „Rentgenowska analiza strukturalna”, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 1995
- [100] D. Senczyk – „Dyfraktometria rentgenowska w badaniach stanów naprężenia i własności sprężystych materiałów polikrystalicznych”, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1995
- [101] G. W. Ewing – „Metody instrumentalne w analizie chemicznej”, PWN, Warszawa 1980
- [102] B. Dziunikowski – „Podstawy rentgenowskiej radioizotopowej analizy fluorescencyjnej”, Akademia Górniczo - Hutnicza, Kraków 1980
- [103] S. P. Parker – “Spectroscopy source book”, McGraw-Hill Book Company, NY 1988
- [104] B. Dziunikowski – “Energy dispersive X-ray fluorescence analysis”, PWN, Warszawa 1989
- [105] Z. Sarbak – „Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie”, Wydawnictwo naukowe UAM, Poznań 2000, str. 26, 40, 55-57
- [106] J. Sokołowski, B. Pluta, M. Nosiła – „Elektronowy mikroskop skaningowy. Zasada działania i zastosowanie”, Politechnika Śląska, Skrypty Uczelniane nr 938, Gliwice 1980, 7-11, 18 - 35, 43 – 52,
- [107] www.chemia.uj.edu.pl
- [108] S. Szczeniowski – „Fizyka doświadczalna. Cz. III. Elektryczność i magnetyzm”, PWN, Warszawa 1966
- [109] H. Rawa – „Elektryczność i magnetyzm w technice”, PWN, Warszawa 1994
- [110] R. L. Feller – „Accelerated aging”, Getty Conservation Institute, USA, 1994, str 1 – 12
- [111] T. Łojewski - “Przyspieszone starzenie materiałów” - Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, www.chemia.uj.edu.pl/~lojewski/wykladySP/aging_print.pdf
- [112] Handschy Industries LCC– “Lightfastness of printing inks”, www.handschy.com

