

КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ

На правах рукопису

Клименко Катерина Володимирівна

УДК 667.622.117.2(088.8)

ГІДРОТЕРМАЛЬНИЙ СИНТЕЗ ЧЕРВОНИХ ЗАЛІЗОКСИДНИХ ПІГМЕНТІВ

05.17.01 - Технологія неорганічних речовин

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ - 1995

Дисертацією в рукопис.

Робота виконана в інституті колоїдної хімії та хімії води
ім. А.В.Думанського НАН України.

Наукові керівники:

чл.-корр. НАН України,
доктор хімічних наук
Гончарук В.В.

доктор технічних наук, професор
Запольський А.К.

Науковий консультант:

кандидат технічних наук,
ст.наук.співробітник
Міднер О.О.

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Гладушко В.І.

кандидат хімічних наук,
ст.наук.співробітник
Костенко О.С.

Провідна організація:

Український НДІ фарфоро-
фаянсової промисловості.

Захист дисертації відбудеться "15" березня 1995 р.
о 15 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.02.02
у Київському політехнічному інституті за адресою
252056, м.Київ, 56, пр-т Перемоги, 37, корпус 4, аудиторія в/х.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Київського
політехнічного інституту.

Автореферат розісланий "13" лютого 1995 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради

Т.І.Мотронюк

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00756221 (N)

ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність теми. На теперішній час сконичилась велика кількість залізомістких відходів у вигляді залізного купоросу, стічних вод та недогарків. Збереження їх потребує відчуження значної території під відвали та сховища, великих матеріальних і фінансових витрат, приводить до забруднення повітряного середовища та водоносних горизонтів.

Залізний купорос частково перероблюють в залізооксидний пігмент прожарювальним способом, який потребує підвищених затрат енергій, не забезпечує високої якості продукту та характеризується великою кількістю газових та рідких відходів.

За кордоном використовуються технології одержання високоякісного пігменту із залізного купоросу з застосуванням аміаку або гідроксиду натрію, що приводить до утворення великих об'ємів важкоутилізуємих розчинів.

Таким чином, розробка безвідходної технології отримання високоякісних пігментів із залізного купоросу дуже актуальна.

Мета роботи. Розробка безвідходної технології отримання високоякісного пігменту із залізомістких відходів.

Відповідно до поставленого завдання дослідження проводили в таких напрямках:

- оптимізація процесу одержання $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ через окисно-дегідратаційну сушку $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і гідроліз розчину сульфату заліза(III);
- вивчення впливу температурно-концентраційних умов на ступінь гідролізу основного сульфату заліза і склад утворюваної твердої фази;
- пошук режимів синтезу монодисперсної твердої фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ з мінімальним вмістом сульфат-іонів;
- вивчення залежності дисперсності і форми частинок червоних залізооксидних пігментів від режиму перекристалізації гетиту в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$;
- розробка принципової технологічної схеми одержання червоного залізооксидного пігменту із основного сульфату заліза(III) без утворення вторинних відходів.

Наукова новизна:

- одержані рівняння регресії термогідролізу сульфату заліза(III) в розчинах сірчаної кислоти, що пов'язують ступінь гідролізу з температурою і часом проведення процесу;

- виявлено інгібруючий вплив сульфату заліза(II) на гідроліз сульфату заліза(III);

- встановлена залежність ступеня перетворення сульфату заліза(II) в основний сульфат заліза при окисно-дегідратаційній суші $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ від температури, часу, тиску повітря і режиму нагрівання;

- знайдена можливість інтенсифікації процесу гідролізу основного сульфату заліза при збільшенні в розчинах масової долі SO_4^{2-} у вигляді сульфату заліза(II);

- встановлено каталітичний вплив іонів заліза(II) на перекристалізацію оксигідроксиду заліза(III) в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$;

- виявлена залежність дисперсності і форми частинок пігментного оксиду заліза(III) від умов гідротермальної обробки $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ і FeOOH .

Практична цінність роботи обумовлена розробленою ефективною технологією одержання високоякісних червоних залізооксидних пігментів з більш низькими енерговитратами в порівнянні з прожарувальним способом, яка не потребує використання лужних реагентів.

На підставі результатів проведених досліджень:

- визначені оптимальні умови синтезу основного сульфату заліза через гідроліз сульфату заліза(III) і термоокислення сульфату заліза(II) і видані рекомендації для провадження цих процесів;

- знайдені умови високотемпературного ($220\text{-}240^\circ\text{C}$) способу одержання червоного залізооксидного пігменту із основного сульфату заліза(III) в присутності заліза(II);

- рекомендовано проведення процесу гідротермальної обробки $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ в дві стадії (десульфуривація солі в отриманням гетиту і його перекристалізація в гематит) і знайдені оптимальні умови проведення кожної стадії процесу;

- визначені режими одержання $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ізометричної форми з розміром частинок $(1\text{-}1,5) \cdot 10^{-7}\text{м}$, який відповідає вимогам, поставленим до залізооксидних пігментів;

- розроблено новий спосіб одержання пігменту "венеціанська червона" із залізомістких кислих стоків;
- розроблена принципова технологічна схема одержання залізо-оксидного пігменту із сульфату заліза(II) з утилізацією кислих залізомістких стічних вод.

Декларація особистого внеску. В даній роботі дисертантом особисто:

- досліджені і описані процеси одержання основного сульфату заліза окисно-дегідратаційною сушкою залізного купоросу і гідролізом розчину сульфату заліза(III);
- досліджено процес термогідролізу основного сульфату заліза(III) і знайдені умови зниження температури синтезу червоних залізооксидних пігментів;
- вивчена залежність дисперсності і форми частинок $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ від режиму їх синтезу;
- знайдені умови синтезу пігменту "венеціанська червона" із кислих залізомістких стічних вод;
- розроблена принципова технологічна схема гідротермального способу одержання червоних залізооксидних пігментів із моногідрату сульфату заліза(II).

Автор захищає:

- новий спосіб одержання високоякісного пігментного оксиду заліза(III) α -модифікації;
- режими синтезу малорозчинного основного сульфату заліза(III);
- результати дослідження залежності дисперсності і форми часток пігментного оксиду заліза(III) в умовах гідротермальної обробки $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ і FeOOH ;
- механізм каталітичного впливу сульфату заліза(II) на гідроліз солей заліза(III) і перекристалізацію оксигідроксиду заліза(III) в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$;
- спосіб переробки залізомістких кислих стоків з одержанням пігменту "венеціанська червона";
- принципову технологічну схему переробки моногідрату сульфату заліза(II) на червоний залізооксидний пігмент.

Апробація роботи. Отримані результати доповідались і обговорювались на Всесоюзній конференції "Хімічна технологія і проблеми токсичності" (м. Москва, 1987р.), на XIV Всесоюзній конференції по технології неорганічних речовин і мінеральних добрив (м. Львів, 1988 р.), на науково-технічній конференції "Рациональне природовикористання і комплексна переробка промислових відходів Криму" (м. Алушта, 1990р.), на II Всесоюзній нараді "Проблеми хімії і технології прогресивних лакофарбових матеріалів" (м. Алушта, 1990р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 10 наукових робіт.

Об'єм та структура роботи. Дисертація викладена на 150 сторінках машинописного тексту, включаючи список літератури із 90 найменувань, 23 таблиці і 27 малюнків. Робота складається із вступу, шести глав, висновків, списку використаної літератури та додатків.

ЗМІСТ РОБОТИ.

У вступі обґрунтована актуальність роботи, сформульована мета, наукова новизна та основні положення, які автор виносить на захист.

У першій главі проведено огляд літератури, в якому запропонована класифікація відомих способів одержання червоних залізо-оксидних пігментів, показана їх перевага, недоліки та визначені задачі роботи.

У другій главі дана характеристика об'єктів дослідження, описані використані методики.

Об'єктами дослідження були вибрані розчини сульфату заліза(III), які моделюють розчини сірчанокислотного розкладу піритних недогарків, та залізний купорос-відход виробництва діоксиду титану.

Хімічний та фазовий склад вихідних матеріалів, продуктів термічного перетворення залізного купоросу, гідроксосульфатів заліза(III) і пігментного оксиду заліза визначали за допомогою хімічного, термогравіметричного та рентгенофазового методів аналізу. Дисперсний склад залізооксидних пігментів визначали за допомогою седиментаційного аналізу, а розміри і форми частинок електронно-мікроскопічним методом.

Гідротермальну обробку основного сульфату заліза і гетиту здійснювали при температурах 140-250°C в автоклавах, які являють собою футеровані фторопласт-4 сталні стакани місткістю 0,06 дм³.

У третій главі наведені дані досліджень оптимізації режимів синтезу основного сульфату заліза(III) через гідротермальну обробку розчинів сульфату заліза(III) та окисно-дегідратаційну сушку гептагідрату сульфату заліза(II).

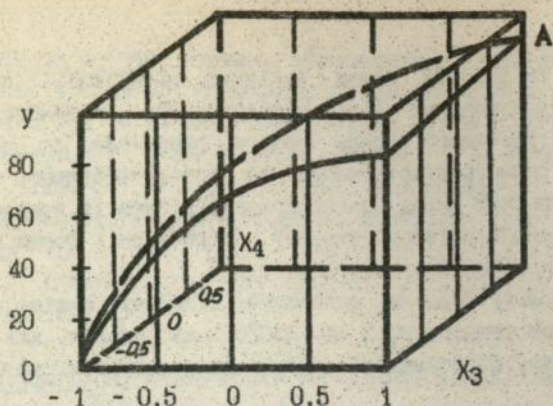
Пошук оптимальних умов і отримання математичної моделі процесу термогідролізу $Fe_2(SO_4)_3$ були здійснені за допомогою методу математичного планування експерименту. За параметр оптимізації вибрано ступінь гідролізу сульфату заліза(III), визначений як відношення оксиду заліза(III) в твердій фазі до вихідного вмісту його в розчині. Процес оптимізували за такими чотирма факторами: X_1 -масова концентрація $Fe_2(SO_4)_3$ в розчині (200-400 г/дм³); X_2 -масова концентрація сірчаної кислоти (25-55 г/дм³); X_3 -температура гідролізу (200-240°C); X_4 -час гідролізу (1-3 год.).

Отримане рівняння регресії згідно плану другого порядку має вигляд:

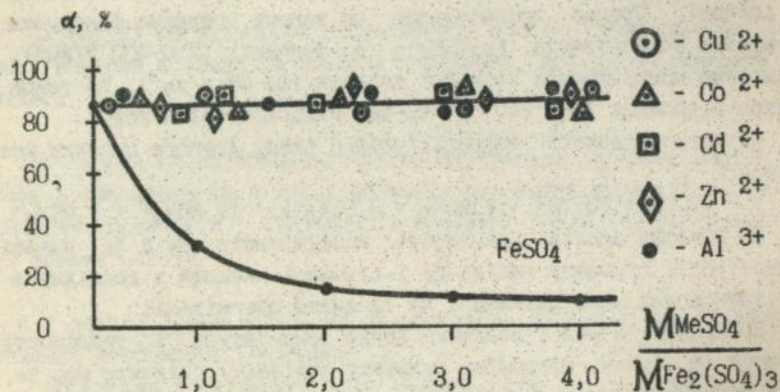
$$Y = 62,03 + 33,7X_3 + 7,20X_4 + 0,86X_3X_4 - 19,69X_3^2 + 1,95X_4^2.$$

Як показав аналіз залежності коефіцієнтів X_1 і X_2 , масові концентрації сульфату заліза(III) і сірчаної кислоти в досліджуваних інтервалах мало впливають на параметр оптимізації.

Показаний на мал.1 взаємний вплив температури і тривалості процесу на ступінь гідролізу сульфату заліза(III) свідчить про те, що в основному повнота виділення заліза в тверду фазу визначається температурою процесу, особливо в інтервалі 200-230°C. Збільшення часу термічної обробки розчинів також приводить до підвищення ступеня гідролізу згідно рівняння першого порядку, але кутовий коефіцієнт прямої із збільшенням температури зменшу-



Мал. 1 Взаємний вплив температури (X_3) та тривалості процесу (X_4) на ступінь гідролізу сульфату заліза (III).
 Y - ступінь гідролізу сульфату заліза(III);
 X_3 - температура гідролізу (200-240°C);
 X_4 - час гідролізу (1-3 год.)



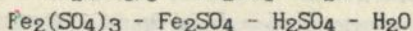
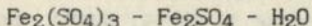
$C_{Fe(SO_4)_3} = 281 \text{ г/дм}^3$, $C_{H_2SO_4} = 42 \text{ г/дм}^3$
 Мал. 2 Вплив сульфатів кольорових металів і двовалентного заліза на ступінь гідролізу заліза(III) при температурі - 230°C і тривалості - 2 год.

ється. Максимальний ступінь гідролізу (точка А на мал.1) складає 83-84%.

За даними хімічного, термогравіметричного і рентгенофазового аналізу, осаді, отримані в результаті термогідролізу $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, представляють із себе малорозчинний гідроксосульфат заліза $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $n=1+2$.

Досліди з термогідролізу розчинів сульфату заліза(III) в присутності сполук кольорових металів (які містяться в розчинах нах розкладу піритних недогарків сірчаню кислотою) показали, що вони на 98-99% залишаються в розчині і можуть бути сконцентровані багаторазовим використанням оборотних розчинів.

На відміну від сульфатів кольорових металів (міді, кобальту, кадмію, цинку, алюмінію), накопичення сульфату заліза(II) призводить до різкого зменшення виходу заліза(III) в тверду фазу (мал.2). В зв'язку з цим методом математичного планування експерименту були проведені дослідження процесу термогідролізу в системах:



Отримані рівняння регресії показали, що в інтервалі температур 210-240°C і тривалості процесу 1-4 години, при збільшенні масової концентрації FeSO_4 до 275 г/дм³ ступінь гідролізу зменшується від 83 до 18-24%, що обумовлено утворенням на межі розподілу фаз окисно-відновного потенціалу $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. При мольному співвідношенні $\text{FeSO}_4:\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3=2,4$ система приходить в рівновагу протягом однієї години при температурі 210°C. Підвищення температури до 240°C і продовження термообробки до 4 годин практично не впливає на ступінь гідролізу, а обумовлює тільки зміну складу твердої фази. Наявність сульфату заліза(II) призводить до зниження модуля основності ($\text{SO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$) утворюваної твердої фази, яка із збільшенням часу або температури перекристалізовується в $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$.

Синтез основних сульфатів заліза(III) шляхом автоклавного гідролізу сульфату заліза(III) потребує використання спеціального обладнання, яке працює під тиском до 3,5 МПа, виготовленого із кислотостійких матеріалів. Більш перспективним, як з точки зору сировинної бази, так і апаратурного оформлення, є окисно-дегідратаційна сушка кристалогідратів сульфату заліза(II).

Відомо, що при термообробці кристалогідратів сульфату заліза(II) в атмосфері повітря, поряд із зневодненням солі відбувається окислення заліза(II) до $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$. Створювана метастабільна тверда фаза має неоднорідний склад, який залежить від багатьох факторів: співвідношення швидкостей реакцій, температури, тривалості процесу, складу газової фази, апаратного оформлення процесу та інших.

Дослідження показали, що оптимальний температурний режим процесу термообробки $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в умовах ізотермічного режиму нагрівання знаходиться в межах $200\text{--}250^\circ\text{C}$ (мал.3), при цьому після 2-3 годин термічної обробки масова доля заліза(II) в кінцевому продукті складала менш ніж 2%.

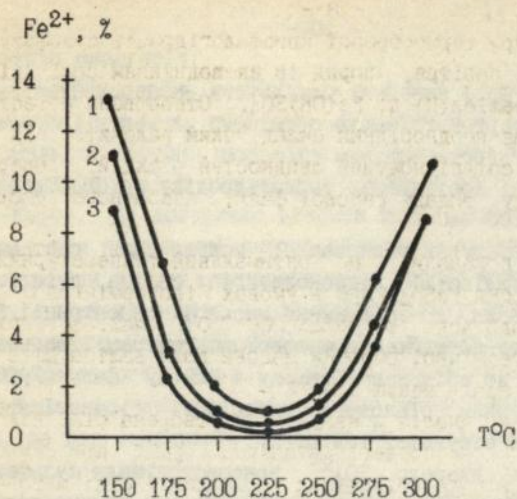
Рентгенфазовий аналіз показує, що утворена сіль відповідає складу $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$. Окисно-дегідратаційна сушка при температурі $275\text{--}300^\circ\text{C}$ призводить до збільшення в окисленій солі масової долі заліза(II), у зв'язку з утворенням безводного сульфату заліза(III).

За даними, приведеними на мал.4, видно, що в умовах лінійного підвищення температур знижується ступінь перетворення $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$, особливо в інтервалі $150\text{--}200^\circ\text{C}$ при витримці протягом 2-4 годин. Проте відсутній ефект збільшення масової долі заліза(II) в кінцевому продукті при температурах $275\text{--}300^\circ\text{C}$. Цей режим термообробки дозволяє звести утворення безводного сульфату заліза(II) до мінімуму.

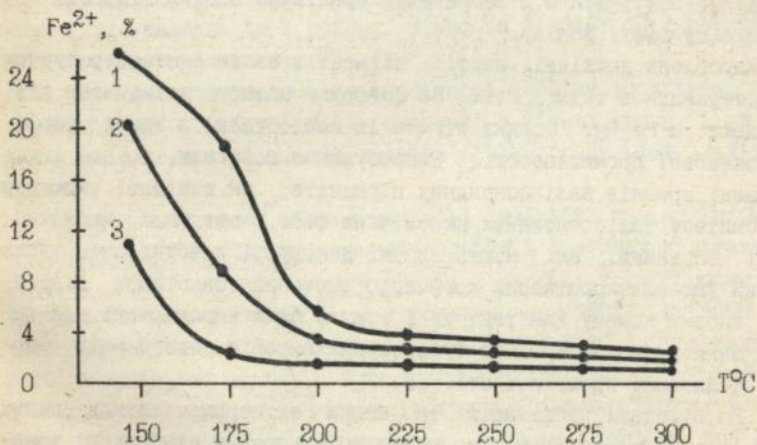
На основі проведених дослідів, аналізу літературних даних та практики діючих підприємств переробки гептагідрату сульфату заліза(II) в пігментний оксид заліза(III), встановлена доцільність двостадійного процесу його термообробки. На першій стадії проводять дегідратацію $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ до моногідрату, а потім на другій стадії адійснюють його перетворення в основний сульфат заліза.

Установлена можливість підвищення ступеня перетворення $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ при температурах 200 і 230°C за рахунок тиску повітря, яке поступає в реактор.

Досліди на технічному залізному купоросі-відходів виробництва діоксиду титану різного ступеня відмивання, з масовою долею вільної сірчаної кислоти від 1 до 5%, показали, що в умовах ізотермічного режиму нагрівання, наявність сірчаної кислоти зрушує оптимальний температурний режим у ділянку більш високих температур.



Мал. 3 Окислювально-дегідратуюча сушка залізного купоросу марки "Ч" в ізотермічному режимі нагрівання. Час сушки: 1-2 год; 2-4 год; 4-6 год.



Мал. 4 Окислювально-дегідратуюча сушка залізного купоросу марки "Ч" при виході на режим з швидкістю 2 град/хв. Час сушки після виходу на режим: 1-2 год; 2-4 год; 3-6 год.

У четвертій главі наведені результати експериментальних досліджень синтезу червоного залізооксидного пігменту із основного сульфату заліза гідротермальним способом.

Були проведені дослідження термогідролізу $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ в інтервалі температур 200-240°C.

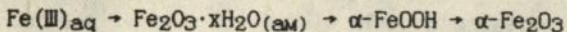
Проведені розрахунки рівноважної моделі для системи, яка включає сульфат заліза(III), гідрокосульфат заліза, гетит, сірчану кислоту, показали, що збільшення масової концентрації SO_4^{2-} в розчинах приводить до зниження масової концентрації водневих іонів і відповідно до збільшення виходу в тверду фазу FeOOH , що обумовлено зміщенням рівноваги дисоціації сірчаної кислоти в сторону утворення бісульфат-іонів.

Як додаткове джерело SO_4^{2-} використовували сульфат заліза(II), масова доля якого визначається умовами окисно-дегідратаційної сушки гептагідрату сульфату заліза(II). Виявлена можливість одержання оксиду заліза(III) з масовою долею сірки 0,5-0,9%, що на порядок нижче, ніж при гідролізі в аналогічних умовах основного сульфату заліза в воді. Мольне відношення $\text{FeSO}_4:\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3=0,2-0,3$ забезпечує практично повний гідроліз основного сульфату заліза.

Нароблено дослідні партії пігментів за високотемпературною гідротермальною технологією. За фазовим складом всі зразки відповідають $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Зразки пігментів випробувані в Україні фарфоро-фаянсової промисловості. Випробування показали, що при використанні зразків залізооксидних пігментів, як вихідної сировини для синтезу залізооксидних керамічних фарб, одержано кислотостійкі барвники, які мають високі декоруючі властивості, дуже чистий високодекоративний коричнево-вишневий тон різних відтінків, високу крижучу властивість і можуть бути впроваджені для декорування господарських та будівельних виробів підприємств фарфоро-фаянсової промисловості.

На підставі публікацій та наших експериментальних даних можна вважати доказаним, що механізм утворення стабільних твердих фаз із водних розчинів заліза(III) включає гідроліз розчинених форм, розчинення метастабільних сполук заліза і наступну перек-

ристалізацію продуктів:



Виходячи із цього, нами було запропоновано розділити процес гідротермальної обробки основного сульфату заліза на дві стадії: десульфурізацію солі з отриманням гетиту і його перекристалізацію в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Це дозволило знизити температуру процесу на кожній стадії при підвищенні якості цільового продукту.

Дослідження впливу температури на процес виключення сірки із основного сульфату заліза в розчині сульфату заліза(II) при мольному відношенні $\text{Fe(OH)SO}_4:\text{FeSO}_4=1:1$, показали, що оптимальною температурою гідротермальної обробки основного сульфату заліза є 160°C . Дана температура відповідає тиску в реакторі менш ніж 0,6 МПа, що дає можливість використати емальовані реактори, які випускаються серійно.

Перекристалізація гетиту в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ також можлива при температурі 160°C в розчинах сульфату заліза(II). При мольному відношенні $\text{FeOOH}:\text{FeSO}_4=1:0,25$ масова доля SO_3 в продукті після промивки і сушки складає менш ніж 0,5%, а Fe_2O_3 - 97-98%. Дослідження тривалості процесу і масової концентрації гетиту в пульпі на процес дегідратації гетиту показали, що тривалість обробки може бути зниженою до 1 години, а масова концентрація гетиту може складати не більш ніж 75 г/дм^3 .

Методом електронно-мікроскопічного аналізу досліджено зразки пігментного оксиду заліза, одержані в різних умовах і на різних стадіях гідротермальної обробки основного сульфату заліза(III) і гетиту.

На мал.5 показані мікрофотографії вихідного зразку Fe(OH)SO_4 і продуктів його гідротермальної обробки в розчинах сульфату заліза(II) при температурах $180\text{-}220^\circ\text{C}$. В процесі термообробки проходить розчинення Fe(OH)SO_4 і утворення при 180°C $\alpha\text{-FeOOH}$ голчастої форми частинок з середнім розміром $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ в довжину і $2 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ в ширину (мал.5б). При подальшому збільшенні температури спостерігається поява і ріст анізотропних блочних структур гематиту розміром $1 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ в довжину і $2 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ в ширину при 220°C (мал.5е). Їх форма і розмір зумовлені взаємодією великої кількості сферичних частинок, які в'являються на стадії утворення



а - вихідний зразок $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$



б - 180°C



в - 190°C



г - 200°C



д - 210°C



е - 220°C

Мал. 5 Процес термообробки $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ в автоклавних умовах при різних температурах

часточки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Збільшення температури від 180 до 240°C при гідролізі основного сульфату заліза дозволяє знизити масову долю SO_3 в осаді до 0,5%.

Мікрофотографії, які представлені на мал.6, показують вплив середовища на фазовий склад продуктів при двостадійному гідролізі основного сульфату заліза. Здійснення термогідролізу $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ в розчинах сульфату заліза(II) дозволяє отримати на першій стадії кристали $\alpha\text{-FeOOH}$ голчастої форми із середнім розміром частинок $1 \cdot 10^{-7}\text{м}$ в довжину і $2 \cdot 10^{-8}\text{м}$ в ширину (мал.6а). В дистильованій воді, при аналогічних умовах гідротермальної обробки основного сульфату заліза, спостерігається руйнування кристалів $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ і поява невеликої кількості частинок гематиту (мал.6б). Перекристалізація гетиту, отриманого на першій стадії гідролізу $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ в розчині FeSO_4 , дозволяє отримувати кристали $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ізотермічної форми частинок $(1-1,5) \cdot 10^{-7}\text{м}$ (мал.6а), чого не можна досягнути при гідротермальній обробці гетиту в воді або в розчині Na_2CO_3 (мал.6г і д.).

У п'ятій главі досліджується можливість переробки кислих залізомістких стічних вод.

При практичній реалізації розробленої технології гідротермального синтезу пігментного оксиду заліза(III) необхідно вирішити проблему пов'язану з утворенням на кожну тону цільового продукту біля 25 тон фільтрату з масовою концентрацією $50-55 \text{ г/дм}^3$ H_2SO_4 , $50-55 \text{ г/дм}^3$ FeSO_4 і $10-15 \text{ г/дм}^3$ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. На існуючих виробництвах діоксиду титану кислі залізомісткі стічні води нейтралізують вапном. При цьому утворюються великі об'єми нейтралізованого шламу, який поступає в шламонакопичувач і являється потенціальним джерелом вторинного забруднення навколишнього середовища.

Нами були проведені дослідження гідротермальної обробки шламу нейтралізації кислих залізомістких розчинів вапном.

В результаті проведеної роботи встановлено: якщо масова доля залишкового сульфату заліза(II) в нейтралізованому розчині складає 10-50% від початкового і все осаджене залізо окислено до тривалентного стану, то при співвідношенні Т:Ж-1:6-1:15, рН 6-8

(1 стадія, 160°C)



а - розчин FeSO_4



б - дист. вода

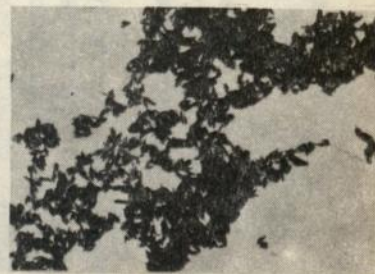
(2 стадія, 160°C)



в - розчин FeSO_4



г - дист. вода



д - розчин Na_2CO_3

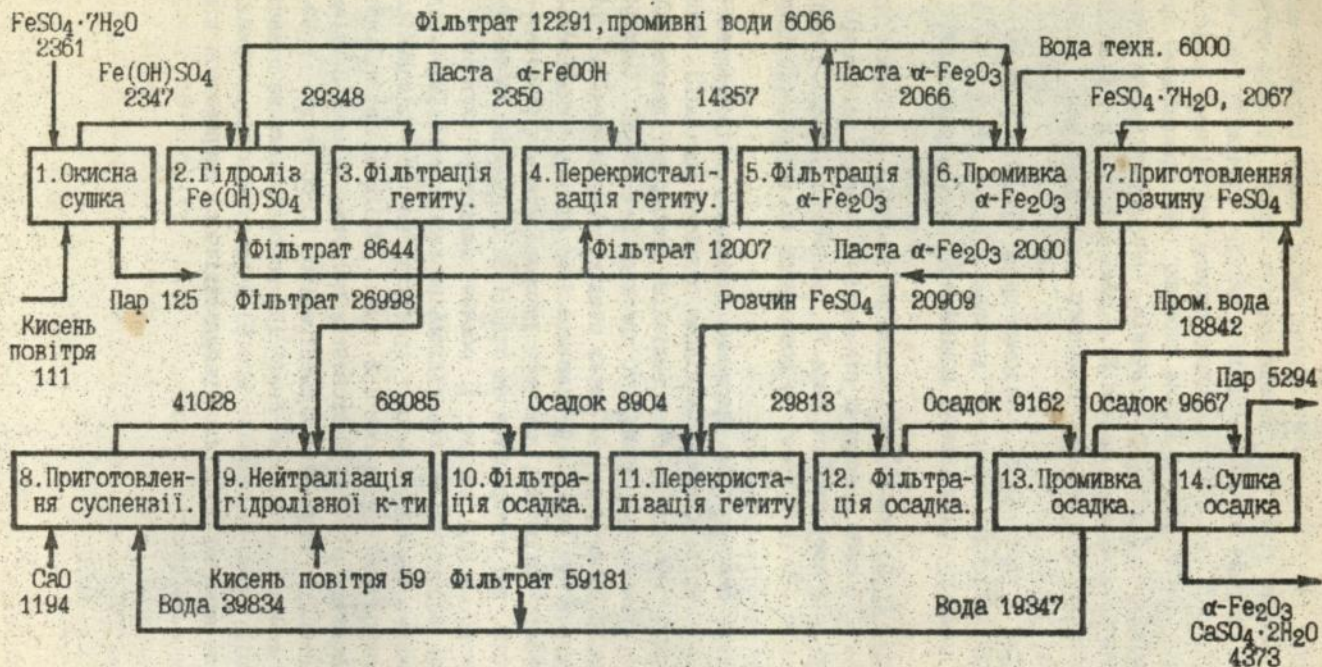
Мал.6 Вплив середовища на фазовий склад продуктів при термообробці $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$

і температурі 140-160°C в автоклавних умовах можна отримати кристалічний продукт практично монодисперного складу (розмір частинок $2 \cdot 10^{-7}$ м) з рівномірним розподілом оксиду заліза(III) на поверхні частинок гіпсу. По хімічному складу цей пігмент подібний відомому під назвою "венеціанська червона". Цей процес може бути використаний для переробки розчинів, які вміщують гідролізовану сірчану кислоту і сульфат заліза(II), який утворюється за автоклавною технологією отримання червоного залізооксидного пігменту із купоросу.

При цьому в порівнянні з відомим прожарювальним методом отримання "венеціанської червоної" досягається більш висока якість цільового продукту при значному пониженні енерговитрат.

В шостій главі приведена принципова технологічна схема гідротермального способу одержання пігментного оксиду заліза(III) з утилізацією сірчаної кислоти (мал.7), а також обчислено матеріальний баланс даного процесу в розрахунку на 1 тону цільового продукту.

Як вихідна сировина для одержання червоного залізооксидного пігменту використовується моногідрат сульфату заліза(II), який переводиться в основний сульфат заліза(III) окисно-дегідратаційною сушкою при температурі 230-250°C протягом 2-4 годин. Основний сульфат заліза(III) поступає на першу стадію гідротермальної обробки в емальований реактор з мішалкою (поз.2), куди заливається розчин сульфату заліза(III), для чого використовується фільтрат та промивні води, які утворюються на стадії фільтрування та промивки пігментного оксиду заліза і розчин залізного купоросу з поз.12, що забезпечує мольне відношення $\text{FeSO}_4:\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4=0,5:1$. Гідротермальна обробка основного сульфату заліза здійснюється при температурі 160°C протягом 1-2 годин. Після закінчення процесу, охолоджена до 80-90°C суспензія поступає на стадію фільтрації (поз.3). Фільтрат концентрацією 50-55 г/дм³ H_2SO_4 , 50-55г/дм³ FeSO_4 і 10-15г/дм³ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ направляється на станцію нейтралізації вапняним молоком (поз.9) з наступною гідротермальною обробкою згущеної пульпи, в результаті чого одержується піг-



Мал.7 Принципова технологічна схема переробки моногідрату сульфату заліза(II) на червоний залізооксидний пігмент гідротермальним способом з утилізацією гідролісної сірчаної кислоти.

мент типу "венетіанська червона". Відокремлена на фільтр-пресі паста α -FeOOH з вологістю приблизно 50% без промивки поступає в реактор (пов.4). Гідротермальну обробку гетиту проводять в розчині сульфату заліза(II) (мольне відношення $\text{FeSO}_4:\text{FeOOH}\cdot\text{O}$, 3:1) при температурі 160°C протягом 1 години. Нагрівання, охолодження та фільтрацію проводять аналогічно стадії одержання гетиту. Фільтрат з масовою концентрацією 55-60 г/дм³ FeSO_4 , 5-10 г/дм³ H_2SO_4 , до 1г/дм³ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ та промивні води з фільтрпресу використовуються на стадії одержання гетиту. Паста α -Fe₂O₃ з вологістю приблизно 50% направляється на поверхневу обробку і наступні операції одержання червоного залізооксидного пігменту (відповідно області застосування).

У додатках 1,2 подані акти випробувань якості пігментів, одержаних за двостадійною гідротермальною технологією, в Українському науково-дослідному інституті целюлозно-паперової промисловості (УкрНДІП) і Українському науково-дослідному інституті фарфоро-фаянсової промисловості (УкрНДІФ). Випробування якості пігментів в УкрНДІП показали, що у зразках пігментів містяться головним чином частинки розміром до $0,5 \cdot 10^{-6}$ м і розподіл частинок за розмірами є характерним для залізооксидних пігментів фірми Байер, які були досліджені в УкрНДІП раніш. За фазовим складом всі зразки являють собою α -Fe₂O₃ і практично по всіх показниках відповідають вимогам, які ставлять до пігментів для виробництва паперу-основи фонові для меблевої промисловості. Вони добре сумісні з компонентами паперової маси, добре диспергуються у водно-целюлозному середовищі. Папір, вироблений з цим пігментом, має глибокий насичений тон.

Випробування пігментів у дослідно-заводських умовах УкрНДІФ показали, що представлені зразки пігментів екологічно безпечні, мають чистий кольоровий фон, високі лакофарбові властивості, відповідають вимогам, які ставлять до пігментів, призначених для кислотостійких надглазурних фарб, і можуть бути використані на підприємствах фарфоро-фаянсової галузі.

ВИСНОВКИ.

1. Вивчено термогідроліз сульфату заліза(III) в розчинах розкладу піритних недогарків сірчаню кислотою. Отримано рівняння регресії, які адекватно описують дослідні дані, і знайдено оптимальний режим гідротермального синтезу основних сульфатів заліза(III). Максимальний ступінь переходу заліза в тверду фазу складає 83-84 %. При цьому накопичення мікроелементів недогарків в оборотних розчинах, аж до сумарної масової долі, яка дорівнює масовій долі сульфату заліза(III), не впливає на повноту процесу розкладу недогарків і автоклавного гідролізу сульфату заліза(III).

2. Установлено інгібіруючий вплив сульфату заліза(II) на гідроліз сульфату заліза(III), обумовлений утворенням окисно-відновного потенціалу на межі розподілу фаз Fe^{3+}/Fe^{2+} .

3. При мольному відношенні $FeSO_4:Fe_2(SO_4)_3=2,4$ ступінь гідролізу сульфату заліза(III) знижується до 18-24% (210°C, 1 година), максимальна масова концентрація гідролізованої сірчаної кислоти в маточному розчині не перевищує 70 г/дм³. Збільшення температури до 240°C і тривалості термообробки до 4 годин практично не впливає на ступінь гідролізу, але приводить до перекристалізації карфосидериту в $Fe(OH)SO_4$.

4. Установлена можливість і визначені умови практично повного перетворення кристалогідратів сульфату заліза(II) в малорозчинний основний сульфат шляхом його термообробки в атмосфері повітря в інтервалі температур 200-250°C протягом 1-3 годин.

5. На підставі термодинамічних розрахунків і аналізу літературних даних встановлена можливість інтенсифікації процесу гідролізу основного сульфату заліза при збільшенні масової концентрації в розчинах SO_4^{2-} . Показано, що введення в розчин сульфату заліза(II) в кількості 0,2-0,3 від $Fe(OH)SO_4$ і масової концентрації останнього 130-160 г/дм³ забезпечує при 220-240°C практично повний гідроліз солі з масовою долею сірки в кінцевому продукті менш ніж 0,9%.

6. Проведені дослідно-промислові випробування підтвердили високу ефективність запропонованого гідротермального способу одержання пігментного оксиду заліза. Одержані зразки за даними спеціалізованого інституту УкрНДІФ мають високі пігментні влас-

тивості і можуть бути запропоновані для використання у виробництві кислотостійких надглазурних фарб.

7. Встановлений каталітичний вплив іонів заліза(II) на перекристалізацію оксигідроксиду заліза(III) в α -Fe₂O₃ дозволив рекомендувати проведення процесу гідротермальної обробки основного сульфату заліза в дві стадії: десульфурізацію солі з отриманням гетиту і його перекристалізацію в гематит. При цьому виключається необхідність використання спеціальної апаратури, яка працює під тиском 2,4-4,0 МПа, і покращується якість цільового продукту.

8. Вивчено вплив різних факторів і визначено оптимальні умови проведення кожної стадії процесу:

I-масова концентрація Fe(OH)SO₄-100 г/дм³, мольне відношення FeSO₄:Fe₂(SO₄)₃-1:1, температура 160°C, тривалість процесу 2-4 години;

II-масова концентрація гетиту 75 г/дм³, мольне відношення FeOOH:FeSO₄-1:0,25, температура 160°C, тривалість 1 година.

9. Проведені в УкрНДІВ випробування пігментних властивостей зразків, синтезованих за двостадійною схемою, показали, що вони являють собою кристали ізометричної форми з розміром частинок $(1-1,5) \cdot 10^{-7}$ м, практично по всіх показниках відповідають вимогам, які ставлять до пігментів для виробництва паперу-основи фонові в меблевій промисловості і по якості аналогічні залізооксидним пігментам, що випускає фірма Байер.

10. Визначено режими обробки кислих залізомістких стоків вапняним молоком та подальшої переробки осаду на кристалічний продукт практично монодисперсного складу (розмір частинок $2 \cdot 10^{-7}$ м) з рівномірним розподілом оксиду заліза(III) на поверхні частинок гіпсу.

11. За хімічним складом оброблений в автоклавних умовах продукт осадження кислих залізомістких стоків вапняним молоком відповідає пігменту під назвою "венеціанська червона". При цьому запропонований метод, у порівнянні з відомим прожарюванням суміші залізного купоросу з крейдою, дозволяє досягнути більш високої якості цільового продукту при значному зменшенні енерговитрат.

12. Розроблено безвідходну технологічну схему одержання високоякісних пігментів із моногідрату сульфату заліза(II).

Основні положення дисертації опубліковано в таких роботах:

1. Мильнер А.А., Попович О.Т., Кий Н.Н., Клименко Е.В. Термическое разложение сульфата железа(III) в различных газовых средах // Химическая технология. - 1989. - №3. - С. 37-40.

2. Мильнер А.А., Прищеп Н.Н., Клименко Е.В. Математическое моделирование процесса термогидролиза сульфата железа(III) в растворах разложения пиритных огарков серной кислотой // Химическая технология. - 1989, №4. - С. 67-71.

3. А.с. 1465416 СССР, МКИ⁴ С 01 G 49/00. Способ регенерации растворов разложения пиритного огарка / А.А.Мильнер, А.К.Запольский, Е.В.Клименко, Н.Н.Кий. - Оpub. 15.03.89. Бюл. №10.

4. А.е. 1623963 СССР, МКИ⁵ С 01 G 49/00, 49/14. Способ регенерации растворов разложения пиритного огарка / А.А.Мильнер, А.К.Запольский, Е.В.Клименко и др. - Оpub. 30.01.91. Бюл. №4.

5. А.с. 1727385 СССР, МКИ⁵ С 09 С 1/24. Способ получения красного железистоокисного пигмента / А.К.Запольский, А.А.Мильнер, Н.Н.Кий, Е.В.Клименко и др. - Оpub. 15.04.92. Бюл. №14.

6. Пат. 1806101 СССР, МКИ⁵ С 02 F 9/00 // С 02 F 1/64. Способ переработки кислых железосодержащих сточных вод / А.А.Мильнер, Н.Н.Кий, Е.В.Клименко, В.В.Путивльский. - Оpub. 30.03.93. Бюл. №12.

7. Пат. 1809833 СССР, МКИ⁵ С 09 С 1/24. Способ получения пигментного оксида железа(III) α -модификации / А.К.Запольский, А.А.Мильнер, Е.В.Клименко и др. - Оpub. 15.04.93. Бюл. №14.

8. Мильнер А.А., Клименко Е.В. Гидротермальный синтез оксида железа(III) из сульфатных растворов // Тез. докл. XIV Всес. научно-технич. конфер. по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений, 25-27 мая 1988 г. - Львов, 1988. - с. 45.

9. Мильнер А.А., Клименко Е.В. Комплексная переработка пиритных огарков сернокислым способом // Тез. докл. научно-технич. конфер. "Рациональное природопользование и комплексная переработка промышленных отходов Крыма", 18-21 окт. 1990 г. - г. Алушта. - С. 1112.

10. Мильнер А.А., Клименко Е.В. Низкотемпературный гидротермальный синтез пигментного оксида железа(III) α -модификации // Тез. докл. II Всес. совещания "Проблемы химии и технологии прогрессивных лакокрасочных материалов", 22-25 окт. 1990 г. - г. Алушта. - С. 213.

SUMMARY

Klimenko E.V. Synthesis of red ferric oxide pigment by temperature hydrolysis.

Dissertation for the degree of candidate of technical science by speciality 05.17.01 - technology of inorganic substances, Institute of Colloid and Water Chemistry The Ukrainian Academy of Sciences, Kiev, 1994.

The dissertation, which devotes itself to the elaboration of effective technology of receipt the high quality red ferric oxide pigment. It was determined the regularities of processing ferric sulfate hydroxide and ferric oxide hydroxide and influence of ferrous on those process. It can be used for working out a technologies of receipt the high quality pigment from different kinds of iron-contain wastes.

АННОТАЦИЯ

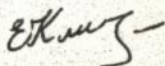
Клименко Е.В. Гидротермальный синтез красных железоксидных пигментов.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 - технология неорганических веществ, институт коллоидной химии и химии воды НАН Украины, Киев, 1994.

Защищается диссертация, которая посвящена разработке эффективной технологии получения высококачественных красных железоксидных пигментов. Установленные в работе закономерности гидротермальной обработки основного сульфата железа и гетита, каталитическое влияние железа(II) на этот процесс могут быть использованы для разработки технологий получения высококачественного пигмента из различных видов железосодержащих отходов.

Ключові слова: червоні залізооксидні пігменти, гідротермальний синтез, сірчаноокислотні розчини, сульфат заліза(III), окисно-дегідратаційна сушка, сульфат заліза(II), основний сульфат, гетит.

Здобувач



К.В. Клименко

AB 31.908

Підп. до друку 2.02.85 Формат 60x84/16 Папір 8/4чк. Друк. офс.
Друк. офс. Умовн. друк. арк. 4,1 Обл.-вид. арк. 0,7 Тир. 100
Зам. 58119.

Київська книжкова друкарня наукової книги. Київ, Б. Хмельницького, 19.