

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСОСУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗНОГО КУПОРОСА

В производстве красных железоксидных пигментов используется сырье различного вида. Традиционно для этих целей применяются: соли железа (II) и (III), металлическое железо (стружка, порошок, обрезь жести), железосодержащие жидкие, твердые и пастообразные отходы. Значительным сырьевым источником для получения красных железоксидных пигментов является железный купорос. Железный купорос, как побочный продукт, образуется в больших количествах при производстве диоксида титана, а также регенерации отработанных травильных растворов.

Известно [1-4] несколько способов получения красных железоксидных пигментов с использованием в качестве сырья железного купороса: термообработка железного купороса с последующим измельчением термообработанного продукта; осаждение желтых или черных железоксидных пигментов с их последующей термообработкой; окисление растворов сульфата железа (II) в присутствии специальных зародышей; окислительная дегидратация железного купороса до FeOHSO_4 , с последующим его термогидролитическим превращением в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Производство красных железоксидных пигментов прокаливанием железного купороса является многостадийным, включающим обезвоживание железного купороса, размол и прокаливание обезвоженного сульфата железа, промывку от водорастворимых солей, мокрый размол с классификацией; сушку полученного продукта. В настоящее время данная технология практически не применяется из-за наличия ряда недостатков и не высокого качества получаемого пигмента.

Самым распространенным промышленным способом переработки железного купороса является так называемая осадочно-прокалочная технология, основанная на прокаливании предварительно полученных желтых или черных железоксидных пигментов. Получение красных железоксидных пигментов прокаливанием желтых и черных пигментов (гетита и магнетита) заключается в дегидратации, перекристаллизации и окислении продуктов термообработки.

Получение красных железоксидных пигментов осадочно-прокалочным способом не сопровождается образованием газовых вы-

бросов, проще в аппаратурном оформлении; продукт получается с более высокой красящей способностью, лучшей диспергируемостью, чем при прокаливании железного купороса. Однако пигменты, полученные данным способом, характеризуются полидисперсным составом, что снижает их физико-технические показатели.

Особого внимания заслуживает низкотемпературный способ переработки железного купороса на оксид железа как красного железозоксидного пигмента, характеризующегося высокими показателями качества [5]. Основой данного способа являются превращения, протекающие по схеме:



Наличие в Республике Беларусь значительных количеств железного купороса, образующегося на металлообрабатывающих и машиностроительных предприятиях, в частности, ОАО «БМЗ», предопределяет возможность освоения производства его переработки по указанной схеме на железозоксидный пигмент. Однако сведения об оптимальном технологическом режиме переработке $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в FeOHSO_4 и затем в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ крайне ограничены.

В связи с вышесказанным, целью работы на данном этапе явилось исследование процесса переработки железного купороса на гидросульфат железа, как железосодержащий сырьевой материал для получения $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ путем термощелочного гидролиза в щелочном растворе при 95-98°C.

Для получения гидросульфата железа использовали $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ реактивной квалификации марки «ч» с содержанием основного вещества 98,0 масс %. Термическую дегидратацию железного купороса проводили как в неподвижном, так и в кипящем слое. Отщепление молекул воды в изотермических условиях в неподвижном слое изучали с применением влагомера марки LCS50/LCS60. Высота слоя сульфата железа, подвергаемого нагреванию, составляла 2-3 мм.

Дегидратацию $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в кипящем слое осуществляли на установке Retsch TG200. В сушилке Retsch TG200 с кипящим слоем используется псевдооживленный слой, аналогичный как и в промышленных сушильных аппаратах. Воздух, подаваемый через фильтр, нагнетателем перемещается в зону нагревательных элементов и затем через перфорированную пластину в сушильную камеру. Твердые частицы поднимаются вверх, перемешиваются и находятся во взвешенном состоянии. Это помогает избежать спекания и слипания частиц. Воздушный поток нагревает частицы твердого тела, в результате происходит отщепление молекул H_2O , и затем выходит через фильтрую-

щий рукав с размером пор 30 мкм. Нагнетатель обеспечивает скорость потока воздуха 185 м³/ч.

Для установления химического и фазового состава исследуемых образцов использовали методы аналитической химии и рентгенофазовый анализ. Содержание Fe(II), Fe(III), сульфат-ионов, H₂O определяли по известным стандартным методикам.

На рисунке 1 представлены кинетические кривые потери массы железным купоросом при его термообработке в неподвижном слое в интервале температур 100-160°C.

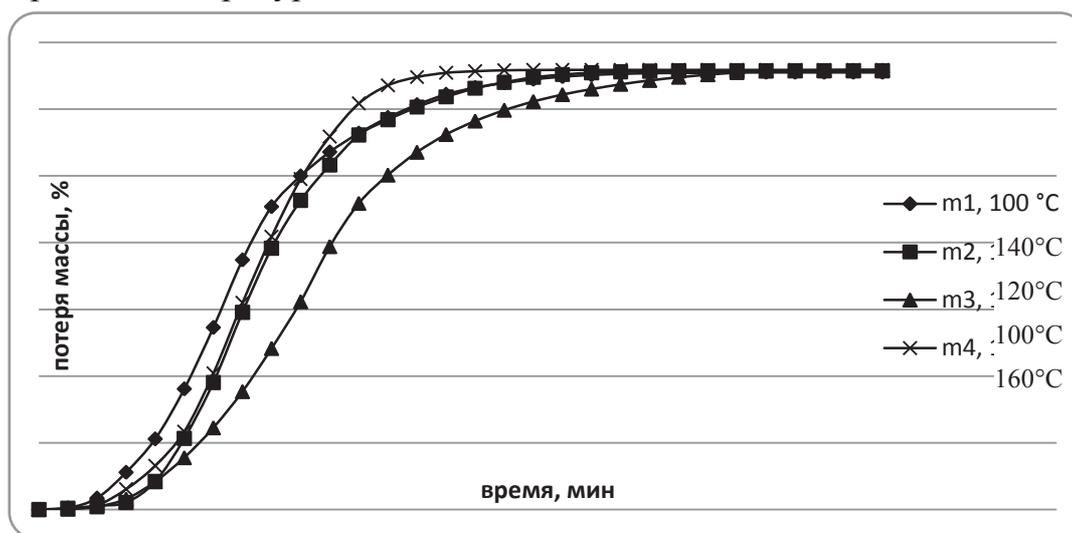


Рисунок 1 - Зависимость потери массы от продолжительности сушки

Характерно, что независимо от температуры, потеря массы образцами одинаковая и составляет 33,0 масс.%, или 5,8 моль воды. Из представленный данных следует, что уже при температуре 100°C. происходит отщепление основного количества молей кристаллогидратной воды, хотя процесс протекает достаточно медленно. Повышение температуры термообработки кристаллогидрата сульфата железа значительно интенсифицирует процесс дегидратации, что сокращает его продолжительность (рисунок 1).

Согласно химическому анализу образцов, термообработанных в изотермических условиях при 160°C. в них содержатся соединения как Fe (III), так и Fe (II). Рассчитанная степень окисления на основании содержания соединений Fe (II) до и после термообработки находится на уровне 83,2%. Таким образом, согласно экспериментальным данным, в неподвижном слое при толщине слоя железного купороса 2-3 мм и, следовательно, отсутствия диффузионных торможений полного превращения FeSO₄·7H₂O в FeOH₂SO₄ не наблюдается, что указывает на необходимость проведения процесса при более высоких температурах.

Результаты исследования продуктов окислительной дегидратации сульфата железа (II), полученных в кипящем слое при 150°C представлены в таблице.

Таблица 1 – Состав железного купороса и продукта окислительной дегидратации

Состав железного купороса, масс. %				Состав продуктов термообработки, масс. %				Степень окисления
FeO	H ₂ O _{крист.}	SO ₄ ²⁻	H ₂ O _{свобод.}	FeO	Fe ₂ O ₃	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	
25,5	45,3	28,6	0,9	0,1	47,2	46,5	5,8	98,7

Согласно данным, в продукте термообработки FeSO₄·7H₂O содержится 5,83 масс. % воды, что практически соответствует 1 молю H₂O, входящей в состав основного сульфата железа. Кроме того, в составе образца присутствует Fe₂O₃, содержание которого равно 47,2 масс. %, что отвечает содержанию оксида железа (III) в сульфате железа состава FeOHSO₄. Образование основного сульфата железа при термообработке FeSO₄·7H₂O в кипящем слое при температуре 150°C в течение 0,5 часа подтверждается и рентгенофазовым анализом. На рентгенограмме полученного продукта присутствуют только пики, характерные для FeOHSO₄.

На основании экспериментальных данных рассчитана степень окисления Fe (II) в Fe (III) при окислительной дегидратации FeSO₄·7H₂O, которая составила 98,7%. Исходя из результатов исследования, образование гидроксо- сульфата железа можно представить следующим образом: при нагревании FeSO₄·7H₂O сначала отщепляются наиболее слабосвязанные молекулы воды, количество которых как отмечено в ряде работ, равно шести. Параллельно протекает процесс окисления Fe (II) в Fe (III), который значительно интенсифицируется не только с повышением температуры дегидратации, но и при определенном гидродинамическом режиме, как например, проведение процесса окислительной дегидратации в кипящем слое.

Согласно экспериментальным данным, унос твердой фазы составляет 10-15% от массы загружаемого железного купороса.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Беленький Е.Ф. Химия и технология пигментов/ Е.Ф.Беленький, И. В. Рискин. – М.:Химия,1974. 636 с.
- 2 Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперстных оксидов/ Н.А.Шабанова,А.А.Попов,П.Д.Саркисов.- М.: Академкнига. 2007. 297 с.
- 3 Ещенко Л.С. Особенности получения α-Fe₂O₃ путем термического гидролиза основного сульфата железа(III)/ Ещенко Л.С., Сало-

ников В.А. // Журнал прикладной химии. - 2004. –Т.77. - Вып. 9. - С. 1416-1420.

4Ещенко Л.С, Салоников В.А. Гидролиз основного сульфата железа(III) в гидротермальных условиях // Весці Нацыянальнай акадэміі навукБеларусі Сер. хім навук. - 2004.- №3. - С. 297-302.

5 Ещенко Л.С. Получение красных железооксидных пигментов на базе местного сырья / Ещенко Л.С., Салоников В.А. _ Труды БГТУ. Сер.III. Химия и технология неорганических веществ.-2003.- Вып.XI.- С. 268-272.

УДК 621.926

А. А. Гарабажиу, доц., канд. техн. наук
А. Ф. Минаковский, доц., канд. техн. наук
Д. Н. Боровский, ассист.
О. И. Ларионова, асп.
Dzianis23@rambler.ru (БГТУ, г. Минск)

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ФОСФАТНЫХ СМЕСЕЙ В ИЗМЕЛЬЧИТЕЛЯХ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

Воздействие на некоторые вещества, в процессе их измельчения, мощными механическими нагрузками вызывает не только увеличение удельной поверхности, необходимой для реализации многих технологических процессов, но и повышение реакционной активности этих веществ.

Результаты механохимической активации в значительной степени зависят от режима механической обработки и интенсивности механического воздействия на обрабатываемый материал, а также типа выбранной машины, в которой данный процесс будет проводиться [1, 2].

В связи с этим, для изучения процесса механохимической активации многокомпонентных фосфатных смесей на кафедрах МиАХиСП и ТНВиОХТ БГТУ были разработаны три экспериментальные установки на базе дисмембраторной мельницы со съемной классификационной камерой, барабанной шаровой мельницы и вибрационной мельницы, реализующих различный механизм воздействия на обрабатываемый материал.

Целью исследований явилось изучение зависимости активированности фосфоритов от вида (химического состава) калийсодержащих и азотсодержащих солевых компонентов NPK удобрений, используемых в качестве соактивирующей добавки, а также применяемых в составе традиционных комплексных удобрений, выпускаемых промышленностью.