

УДК 661.333.1

Студ. Р.А. Воронцов

Науч. рук. д.т.н., проф. Л.С. Ещенко
(кафедра ТНВ и ОХТ, БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ

Актуальной проблемой является разработка способов переработки железного купороса на железосодержащие пигменты, направленных на снижение энергопотребления технологических стадий и их количество, а также на охрану окружающей среды. Особое значение приобретает создание пигментов с низкой стоимостью для строительной отрасли. Наличие серьёзных недостатков в существующих методах делает актуальной проблему поиска новых способов переработки железного купороса, которые были бы их лишены. Следует отметить, что одним из перспективных направлений интенсификации процесса в химической технологии является механоактивация. Имеется ряд работ, в которых авторы отмечают, что в процессе механоактивации возможно разрушение структуры реагента и тем самым увеличение его реакционной способности. Известно, что структура железного купороса достаточно прочная, и, следовательно, известные способы его переработки, основанные на высокотемпературном термическом разложении, либо на мокрых способах имеют ряд недостатков. Поэтому определенный интерес представляет механическая активация химической реакции между железным купоросом и щелочным реагентом. Исходя из этого, целью работы явилась разработка способа получения пигментных материалов с применением механоактивации в присутствии щелочного реагента.

Исследование процесса взаимодействия реагентов в системе $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-KOH-H}_2\text{O-O}_2$ проводили следующим образом: железный купорос, имеющий состав, мас. % – FeSO_4 – 47,8, H_2SO_4 – 1,2, $\text{H}_2\text{O}_{\text{крист}}$ – 47,3, $\text{H}_2\text{O}_{\text{св}}$ – 3,7, интенсивно перемешивали с 65%-ным раствором KOH в вибрационной мельнице в течении 10 минут. Необходимую концентрацию щелочного реагента подбирали таким образом, чтобы содержание воды в системе находилось в диапазоне 42,0 – 47,0 мас. %, в соответствии с [1]. После механической активации в полученную пасту вводили расчетное количество воды для образования насыщенного раствора K_2SO_4 , смесь подвергали нагреванию на водяной бане при барботаже воздухом, затем жидкую фазу отделяли от твердой, которую трехкратно отмывали водой. Твердую пастообразную железосодержащую массу подвергали сушке и последующей

термообработке, а жидкую фазу (фильтрат) охлаждали с целью кристаллизации K_2SO_4 . Железосодержащие образцы подвергнуты термообработке в интервале температур 200-900°C.

Для анализа полученных продуктов использовали химические и физическо-химические методы анализа, такие как определение содержания Fe_2O_3 , FeO , H_2O , а также фазового состава образующихся продуктов. Результаты экспериментальных исследований представлены в таблице.

Таблица – Характеристика продуктов конверсии

Наименование стадии процесса	Характеристика образцов	Содержание FeO , мас. %	Фазовый состав
Механообработка	Пастообразный черный продукт; обладает магнитными свойствами	13,98	Продукт слабо кристаллизован
Сушка в микроволновой печи	Высокодисперсный порошок коричневого цвета	7,05	Маггемит $\gamma-Fe_2O_3$
Термообработка при 900 °C	Высокодисперсный порошок вишневого цвета	1,76	Гематит $\alpha-Fe_2O_3$

В результате механической активации образуется паста черного цвета, обладающая магнитными свойствами. Вероятно, это связано с образованием магнетита, который является ферритом. Большое содержание Fe^{2+} в данной пасте говорит о невысокой степени окисления железа в результате синтеза.

В процессе последующей стадии отмывки продукта протекает дальнейшее окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} . Отмечено, что после отмывки железосодержащей фазы и охлаждения фильтрата наряду с кристаллами K_2SO_4 образуется небольшое количество осадка желто-коричневого цвета, характерного для соединений $Fe(III)$. Данный факт может быть связан с образованием сульфатов железа(III) при окислении Fe^{2+} в Fe^{3+} , а также комплексных водорастворимых соединений $Fe(II)$ и $Fe(III)$, в которых лигандами являются сульфат-ионы, OH^- -группы и молекулы воды.

При сушке в микроволновой печи при мощности 70 Вт (100 мин) и 350 Вт (20 мин), по мере удаления свободной воды происходит процесс дальнейшего окисления железа. При этом пигмент приобретает коричневый цвет. Характерно, что рентгенографически в исследуемых порошках после сушки идентифицируется только фаза маггемита $\gamma-Fe_2O_3$, другие фазы, ввиду их низкого содержания либо рентгеноаморфности, рентгенографически не обнаруживаются.

Исследована зависимость потери массы высушенных образцов от температуры (рисунок) и показано, что в интервале температур 200-400°C удаляется 7,65 мас. % H_2O , нагревание до 600°C увеличивает потерю массы на 0,45%. Резкий скачок потери массы, равный 9,53 мас. %, характерен для интервала температур 600-800°C, что следует объяснить термическим разложением железосульфатсодержащих соединений, имеющих в составе продуктов конверсии железного купороса. При термической обработке образцов изменяется их окраска от коричневого до вишневого, что говорит о переходе при температуре выше 600°C $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – гематит.

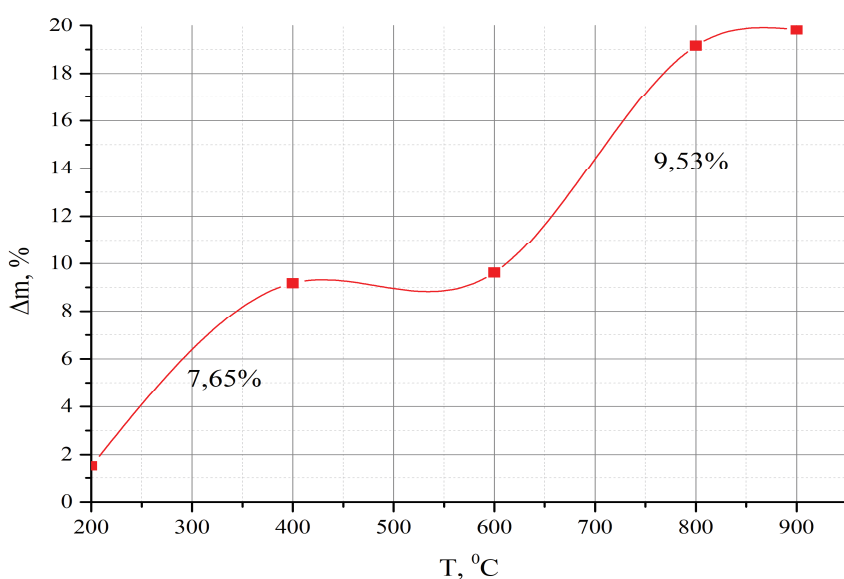


Рисунок – Зависимость потери массы от температуры

Анализ и обобщение экспериментальных данных показали, что при конверсии железного купороса в вибрационной мельнице в присутствии гидроксида калия уже на стадии химического взаимодействия образуется и формируется маггемит, который является устойчивой фазой до 600°C. Маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет насыщенный коричневый цвет и является основой коричневых железоксидных пигментов, которые, в основном, получают смешением красных и черных пигментов.

ЛИТЕРАТУРА

1 Получение пигментного материала в системе $\text{FeSO}_4\text{[4]-CaO-H}_2\text{O}$ для окрашивания силикатного кирпича / Л. С. Ещенко [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. - Минск: БГТУ, 2018. - № 2 (211). - С. 113-117.