

УДК 661.872.922

В.А. Салоников, аспирант; Л.С. Ещенко, профессор

ПОЛУЧЕНИЕ КРАСНЫХ ЖЕЛЕЗОКСИДНЫХ ПИГМЕНТОВ НА БАЗЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ

The article describes the method of obtaining iron oxide red pigments and compositional pigments. A number of factors influenced on the velocity of formation $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is also investigated.

Красные железоксидные пигменты, представляющие собой по составу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, широко применяются для производства лакокрасочных и строительных материалов, бумаги, пластмасс, резины и являются после диоксида титана самыми распространенными неорганическими пигментами. В настоящее время потребность Республики Беларусь в данном виде пигментных материалов составляет около 7–10 тыс. тонн в год. Данная продукция, стоимость которой составляет 1,5–4 тыс. долл. за тонну, экспортируется из России, Германии, Украины, что значительно увеличивает себестоимость материалов, выпущенных с ее использованием. Вместе с тем в Республике Беларусь существует ряд предприятий машиностроительной, металлообрабатывающей и металлургической отраслей, в которых широко применяются процессы травления стали. При этом в большом количестве образуются отходы, представляющие собой растворы солей железа (II) или кристаллические соли железа (II). Так, из травильных растворов на Белорусском металлургическом заводе и Речицком метизном заводе организовано производство железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, который может являться сырьем для производства синтетических железоксидных пигментов.

Известен ряд методов переработки железного купороса на красные железоксидные пигменты, которые можно разделить на три отдельные группы [1–11]. В первую группу входят методы, основанные на термической обработке железного купороса или гидроксидов железа, полученных на его основе. Термическую обработку проводят в интервале 600–900°C. Данные методы являются самыми распространенными для промышленного производства красных железоксидных пигментов [1, 2, 4–6]. Несмотря на это, они имеют существенный недостаток, заключающийся в спекании частиц пигмента при термообработке, что требует применения стадии тонкого помола. Пигменты, полученные данным способом, характеризуются полидисперсным составом, что снижает их физико-технические показатели. Также существует проблема улавливания оксидов серы из отходящих газов при получении пигментов непосредственно из железного купороса.

Ко второй группе относятся методы, основанные на осаждении $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из водных растворов в результате протекания процессов гидролитического превращения, конденсации и кристаллизации $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Указанные процессы происходят по мере окисления раствора железного купороса при температуре 85–100°C путем продувки воздуха в присутствии специально приготовленных зародышей. Описанные методы позволяют получать пигменты мондисперсного состава с высокими техническими показателями. При этом не требуется тонкого помола пигментов. Основным недостатком данной группы методов является низкая интенсивность [1, 7].

Третья группа методов основана на кристаллизации $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из солей и гидроксидов железа (III) в гидротермальных условиях, т. е. в водной среде при повышенных температурах и давлениях [6–11]. Полученные по гидротермальной технологии крас-

ные железоксидные пигменты имеют монодисперсный состав, что обуславливает их высокие пигментные свойства. Варьирование условий гидротермальной обработки (температура, продолжительность, состав среды) дает возможность получать пигменты с различной формой частиц: игольчатой, пластинчатой, шарообразной и размером от 0,1 до 2,5 мкм, т. е. пигменты с различными свойствами и различного функционального назначения. Отличительной чертой данной группы методов является их высокая интенсивность.

Таким образом, сравнительный анализ указанных методов показывает, что наиболее приемлемым способом получения красных железоксидных пигментов является гидротермальный. Следует однако заметить, что в известных способах гидротермальный синтез красных железоксидных пигментов проводится в интервале температур 160–350°C [8–11], что требует применения специального оборудования.

Исходя из вышеизложенного, целью работы явилась разработка низкотемпературного гидротермального способа получения красных железоксидных пигментов и композиционных пигментов на основе α -Fe₂O₃. В качестве исходного реагента использовали железный купорос FeSO₄ · 7 H₂O, полученный из травильных растворов Белорусского металлургического завода. Окисление железного купороса проводили по способу, описанному в работе [8] и основанному на окислительно-дегидратирующей сушке FeSO₄ · 7 H₂O при 225–250°C в течение 3 ч до образования основного сульфата железа (III). Полученный FeOH₂SO₄ суспензировали в воде или щелочном растворе и гидротермально обрабатывали. Гидротермальную обработку проводили в стальных автоклавах с тефлоновыми вкладышами. Полученные осадки фильтрованием отделяли от жидкой фазы, промывали и сушили. Для получения композиционных пигментов в суспензию перед гидротермальной обработкой вводили наполнители. В качестве наполнителей использовали шламы реагентной очистки сточных вод Белорусского металлургического завода, фосфогипс – отход Гомельского химического завода, каолин. Щелочными агентами служили водный раствор аммиака и NaOH.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили с использованием рентгеновской установки ДРОН-2 (фильтрованное Co K α -излучение). Содержание железа (III) и сульфат-ионов проводили методом объемного химического анализа.

Результаты исследования процесса гидротермальной обработки FeOH₂SO₄ без введения наполнителей и в присутствии различных наполнителей представлены в таблице.

Согласно полученным результатам, конечной фазой термического и термощелочного гидролитического превращения основного сульфата железа в исследованных условиях является гематит, независимо от состава обрабатываемой смеси. Установлено, что промежуточным кристаллическим продуктом гидролитического превращения гидроксосульфата железа в системе FeOH₂SO₄ – H₂O является фаза состава Fe(OH)_{3-2x}(SO₄)_x · nH₂O, где x и n – величины, зависящие от условий гидротермальной обработки. С увеличением степени гидролиза значение x уменьшается. При этом образующиеся продукты гидролиза, несмотря на разное соотношение OH⁻ / SO₄²⁻ в их составе, характеризуются одинаковой рентгенограммой, соответствующей описанной в картотеке ASTM.

Таблица

Результаты исследования процесса получения железосодержащих пигментов

Условия синтеза							Результаты исследования		
Массовое соотношение FeOHSO ₄ наполнитель	Наполнитель	Щелочной агент	Температура, °С	pH начальное	Продолжительность, ч	Кристаллическая фаза	Цвет пигментов	Цветовые характеристики	
								Яркость Y, %	Чистота цвета P, %
	-	-	140	2,3	20	Fe(OH) _{3-2x} (SO ₄) _x ·nH ₂ O	желтый	-	-
	-	-	140	2,3	40	α-Fe ₂ O ₃ + Fe(OH) _{3-2x} (SO ₄) _x ·nH ₂ O	красный	13,1	24,1
	-	-	160	2,3	20	α-Fe ₂ O ₃	красный	12,8	23,5
	-	NaOH	140	07	10	α-Fe ₂ O ₃	красный	12,6	22,9
	-	NaOH	120	7	15	α-Fe ₂ O ₃	красный	12,0	24,5
	-	NH ₄ OH	120	7	15	α-Fe ₂ O ₃	красный	13,1	23,7
1:1	каолин	NaOH	120	7	15	α-Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ 2SiO ₂ 2H ₂ O	светло-красный	25,3	21,2
2:1	каолин	NaOH	120	7	15	α-Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ 2SiO ₂ 2H ₂ O	светло-красный	20,9	27,6
1:1	каолин	NH ₄ OH	120	7	15	α-Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ 2SiO ₂ 2H ₂ O	светло-красный	24,8	22,0
1:1	шлам	NaOH	120	7	15	α-Fe ₂ O ₃ + CaSO ₄ 0,5H ₂ O	красно-коричневый	18,2	16,3
2:1	шлам	NaOH	120	7	15	α-Fe ₂ O ₃ + CaSO ₄ 0,5H ₂ O	красно-коричневый	14,6	20,0
1:1	фосфогипс	NH ₄ OH	120	7	15	α-Fe ₂ O ₃ + CaSO ₄ 0,5H ₂ O	светло-красный	19,4	20,6

Из экспериментальных данных следует, что скорость образования фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ зависит от температуры гидротермальной обработки и pH исходной суспензии. Так, если при температуре 160°C для полного превращения кристаллических продуктов гидролиза в гематит требуется 25 часов, то при температуре 140°C уже свыше 40 ч. Введение в исходную смесь щелочного агента, как показано в таблице, приводит к значительному росту скорости гидролиза и сокращению продолжительности формирования фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В результате проведенных исследований было установлено, что вид щелочного агента не оказывает значительного влияния на скорость кристаллизации гематита.

Цвет пигментного оксида железа, образующегося в системе $\text{FeOH}\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, насыщенно-красный в полном тоне и розовый в разбеле. По данным микроскопического анализа, полученные красные железоксидные пигменты характеризуются практически моносферным составом. Средний размер частиц при этом, как показано на рисунке, составляет $0,5\text{--}0,7$ мкм.

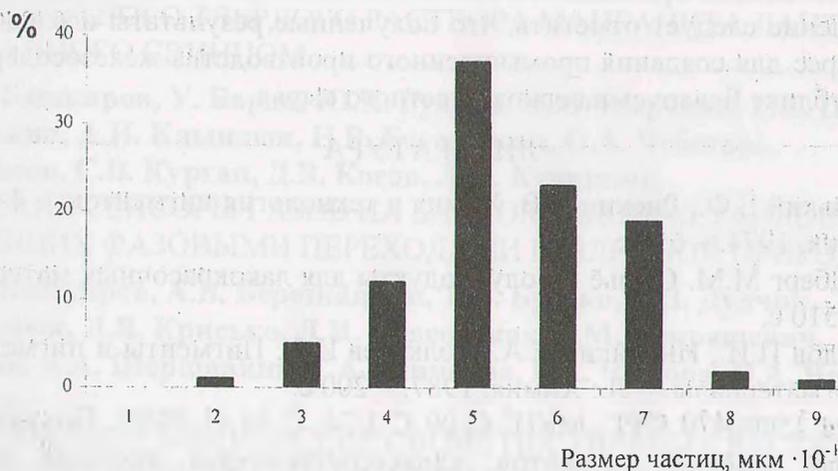


Рис. Распределение частиц красного железоксидного пигмента

Данный факт обуславливает высокие пигментные показатели (кроющая способность, яркость и чистота цвета), которые находятся на уровне показателей красных железоксидных пигментов, выпускаемых фирмами BAYER и BASF [9].

Введение наполнителей различного типа дает возможность получения композиционных пигментов с различными оттенками красного цвета. Так, использование каолина в качестве наполнителя при гидротермальной обработке основного сульфата железа приводит к образованию железосиликатных пигментов с повышенной яркостью и чистотой цвета; укрывистостью $6\text{--}12$ г/м². В отличие от красных железоксидных данные пигменты характеризуются оттенками светло-красного цвета.

Вызывает интерес применение в качестве наполнителей железосодержащих шламов реагентной очистки сточных вод. Такие шламы могут содержать до 35 % соединений железа в пересчете на Fe_2O_3 , поэтому их введение в состав композиционных пигментов позволяет повысить содержание хромофора Fe(III) и, следовательно, интенсивность цвета и кроющую способность. Несмотря на наличие сульфата кальция в составе, такие композиционные пигменты обладают насыщенным красно-коричневым цветом и малярно-техническими характеристиками на уровне красного железоксидного пигмента.

Как показали результаты исследования, в качестве наполнителя для получения железосодержащих композиционных пигментов может также использоваться фосфогипс. Пигменты на основе фосфогипса имеют светло-красный оттенок и характеризуются укрывистостью 15–20 г/м².

Характерной особенностью полученных композиционных пигментов является то, что увеличение содержания в них наполнителя, независимо от его типа, приводит к повышению яркости и понижению чистоты цвета. По всей вероятности, при синтезе композиционных пигментов формирование кристаллической фазы α -Fe₂O₃ происходит на поверхности частиц наполнителя, которые выполняют роль зародышей кристаллизации.

Полученные результаты показывают, что во всех исследованных системах полное превращение FeOH₂SO₄ в α -Fe₂O₃ достигается уже при 120°C. Продолжительность этого превращения сильно зависит от pH среды. В интервале pH 9–12 продолжительность сокращается на 5–6 ч по сравнению с продолжительностью при pH 6–7. Однако, как известно [7, 10, 11], щелочная среда способствует формированию α -Fe₂O₃, отличающегося более низкой кроющей способностью и темным оттенком красного цвета.

В заключение следует отметить, что полученные результаты исследования представляют интерес для создания промышленного производства железосодержащих пигментов в Республике Беларусь на основе местного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. – 4-е изд., пер и доп. – Л.: Химия, 1974. – 656 с.
2. Гольдберг М.М. Сырьё и полупродукты для лакокрасочных материалов. – М.: Химия, 1978. – 510 с.
3. Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толкачев И.А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. – Л.: Химия, 1987. – 200 с.
4. Заявка 35000470 ФРГ, МКИ⁴ С 09 С 1/24, С 01 G 49/02. Получение светлых железооксидных красных пигментов, характеризующихся чистотой цвета. Заявл. 16.02.85; Оpubл. 10.07.86.
5. Заявка 19746262 ФРГ, МКИ⁶ С 09 G 49/06, С 09 С 1/24. Eisenoxidrotpigmente, Verfahren zur ihre Herstellung und deren Verwendung. Заявл. 20.10.97; Оpubл. 22.04.99.
6. Заявка 3820499 ФРГ, МКИ⁴ С 09 С 1/40, С 04 В 14/36. Termisch stabile Eisenoxidpigmente mit Fe₂O₃-Struktur, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung. Заявл. 16.06.88; Оpubл. 21.12.89.
7. Агафонов Г.И., Клещев Д.Г., Толчев А.В. и др. Универсальная гидротермальная технология синтеза красных железооксидных пигментов // ЛКМ. №7–8. – 1999. С. 41–46.
8. Пат. 5133805 США, МКИ⁵ С 09 С 1/22. Plate-like hematite particles a pigment comprising the same and showing a golden color, and a process for producing the same. Заявл. 09.10.90; Оpubл. 28.07.92.
9. А.с. 1809833 СССР, МКИ⁵ С 09 С 1/24. Способ получения пигментного оксида железа (III) α -модификации. Заявл. 05.06.90; Оpubл. 15.04.93.
10. Заявка 3930601 ФРГ, МКИ⁵ С 09 С 1/24. Verfahren zur Herstellung von Plättchenförmigen Hematitpigmenten. Заявл. 13.09.89; Оpubл. 14.03.91.
11. Заявка 61-63531 Японии, МКИ⁴ С 09 С 1/24. Оксид железа как пигмент. Заявл. 04.09.94; Оpubл. 01.04.86.