

На правах рукописи

ЗАРОВНЯТНЫХ НИНА ЕФИМОВНА

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ОКИСЛЕНИЯ
ФЕРРОЦИАНИДА ЖЕЛЕЗА (II) И КАЛИЯ В ЖЕЛЕЗНУЮ
ЛАЗУРЬ

Специальность 05.17.01 - Технология
неорганических веществ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Минск - 1981

Работа выполнена в Челябинском филиале научно-исследовательского и проектного института неорганических пигментов и судовых покрытий ДНПО "ПИГМЕНТ"

Научный руководитель - кандидат технических наук, доцент
Добровольский И.П.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, доцент
Воробьёв Н.И.
кандидат технических наук, доцент
Тетеревков А.И.

Ведущее предприятие - Челябинский лакокрасочный завод.

Защита состоится 28 октября 1981 г.
в 10 час на заседании специализированного совета К-056-01.03
по присуждению учёной степени кандидата наук в Белорусском техно-
логическом институте имени С.М. Кирова по адресу: 220630, г. Минск,
ул. Свердлова, 13а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского
технологического института имени С.М. Кирова

Автореферат разослан *19.10.1981* 1981 г.

Учёный секретарь
специализированного совета
к.х.н., с.н.с.

Дзюба Е.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В связи с бурным ростом промышленности, транспорта, капитального строительства значительно возросла потребность в неорганических пигментах. Железная лазурь является важнейшим синим пигментом, нашедшим широкое применение в народном хозяйстве. Существующее производство железной лазури проектной мощностью 600 т в год было выполнено с периодическим технологическим процессом, имело малопроизводительное оборудование, низкий уровень механизации и не могло удовлетворить потребности страны.

6089 ср.

Создание высокопроизводительного промышленного комплекса производства железной лазури требовало разработки эффективного технологического процесса, обеспечивающего повышение производительности труда, качества выпускаемой продукции и максимальную утилизацию отходов. Сокращение длительности производственных циклов путём перехода на непрерывные и совмещённые технологические операции с использованием оборудования, позволяющего автоматизировать и механизировать процесс, — главное направление решения этой проблемы. Проведение исследований в области синтеза железной лазури было вызвано ограниченностью сведений, касающихся процессов формирования структуры ферроцианида железа(II) и калия, его окисления, низкой производительностью периодической технологии, отсутствием отечественного и зарубежного опыта осуществления непрерывного процесса и его аппаратного оформления.

Цель работы состояла в изучении процессов, протекающих при формировании структуры осадка ферроцианида железа(II) и калия, разработке способов его окисления, обеспечивающих интенсификацию, оптимизацию технологии получения железной лазури.

На защиту выносятся следующие вопросы:

I. Механизм формирования структуры осадка ферроцианида железа(II) и калия, кинетика его окисления хлоратом калия, персульфатом аммония и перекисью водорода;

2. Метод контроля степени окисления ферроцианида железа(II) и калия в железную лазурь по величине pH и электродного потенциала (E);
3. Разработка непрерывного способа получения железной лазури окислением ферроцианида железа(II) и калия в солянокислой среде хлоратом калия, позволяющего резко интенсифицировать процесс;
4. Разработка способа окисления ферроцианида железа(II) и калия персульфатом аммония с получением в качестве целевого продукта аммониевой железной лазури.

Научная новизна. Исследованы особенности формирования осадков при взаимодействии водных растворов ферро- и феррицианида калия с сульфатом железа(II) и (III). Определена область устойчивости полученных соединений на диаграмме E-pH системы, экспериментально установлена зависимость между величиной E и степенью окисления железа, входящего в состав осадка. Впервые изучены условия превращения ионов железа(II) и ферроцианида в ионы железа(III) и феррицианида при окислении ферроцианида железа(II) и калия хлоратом калия, персульфатом аммония, перекисью водорода во взаимосвязи с химическим, фазовым составом, структурой и пигментными свойствами продуктов окисления. Установлены основные факторы, влияющие на эффективность этих процессов и качество железной лазури. Разработан метод управления окислительно-восстановительным процессом в производстве железной лазури по величине E и pH среды. Разработанные способы получения железной лазури путём окисления ферроцианида железа(II) и калия хлоратом калия в солянокислой среде, персульфатом аммония без применения кислоты отличаются новизной и защищены авторскими свидетельствами.

Практическая ценность. Разработан непрерывный процесс получения железной лазури окислением ферроцианида железа(II) и калия хлоратом калия в солянокислой среде с замкнутой системой водоснабжения. Годовой экономический эффект от внедрения рабочего проекта промышленного комплекса железной лазури мощностью 6000 т, разработанного Ленинградским НПО "ПИГМЕНТ", составляет 779,1 тысяч рублей.

Усовершенствован периодический процесс получения железной лазури. Экономический эффект от внедрения разработок по интенсификации и оптимизации стадий синтеза ферроцианида железа(II) и калия, окисления, фильтрации, промывки, сушки железной лазури на Челябинском лакокрасочном заводе (ЧЛЗ) составил 437,3 тысяч рублей в год.

Апробация работы. Основные результаты выполненных исследований доложены на Всесоюзной научно-технической конференции "Разработка направлений развития производства двуокиси титана на 1976-1980 гг. Повышение качества продукции и эффективности производства" (Челябинск, 1975 г.), на пятой научно-технической конференции УПИ им. С.М. Кирова (Свердловск, 1976 г.), на Всесоюзном совещании "Современное состояние, перспективы разработки, производства и применения неорганических пигментов и наполнителей" (Челябинск, 1980 г.). Работа "Интенсификация производства железной лазури" удостоена третьей премии Всесоюзного конкурса ВХО им. Д.И. Менделеева 1974 г. Работа "Разработка и внедрение мероприятий по выпуску железной лазури высшей категории качества на ЧЛЗ" отмечена грамотой Всесоюзного конкурса ВХО им. Д.И. Менделеева 1978 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано девятнадцать печатных работ, из них два авторских свидетельства и положительное решение ВНИИПИЗ о выдаче авторского свидетельства по заявке на изобретение.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы, содержащего 184 наименования работ отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 186 страницах, включая 100 страниц текста, 20 таблиц и 48 рисунков. К работе прилагаются акт испытаний опытно-промышленной установки непрерывного процесса получения железной лазури, акт внедрения на стадии рабочего проектирования цеха железной лазури мощностью 6000 т/год, акт внедрения разработок по увеличению мощности производства железной лазури на Челябинском лакокрасочном заводе.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

В первой главе приведён литературный обзор ранее предложенных способов получения железной лазури, её состава, структуры и свойств. Рассмотрен существующий периодический процесс получения железной лазури путём взаимодействия растворов ферроцианида калия и сульфата железа (II), окисления полученного осадка. Установлено, что для повышения эффективности процесса требуется радикальный пересмотр технических решений, связанных с синтезом, фильтрацией, промывкой, сушкой, размолом и водопотреблением. Выявлена ограниченность и противоречивость сведений, касающихся процесса формирования структуры осадка ферроцианида железа(II) и калия. Отсутствуют данные по кинетике превращения ионов железа(II) и ферроцианида, входящих в состав ферроцианида железа(II) и калия, в ионы железа(III) и феррицианида в зависимости от pH среды, температуры, природы окислителя и концентрации компонентов во взаимосвязи со свойствами продуктов окисления. Отсутствует метод управления окислительно-восстановительным процессом для получения железной лазури с воспроизводимыми свойствами.

На основании критического анализа способов получения железной лазури, исходя из состава сырья, свойств и потребности в пигменте, возможностей производства и требований охраны окружающей среды, для исследования процессов окисления ферроцианида железа(II) и калия выбраны окислители: хлорат калия в солянокислой среде, персульфат аммония и перекись водорода в сернокислой среде.

Поставленная в диссертационной работе цель и анализ литературных источников определяли необходимость решения следующих задач:

1. Исследовать кинетику процесса окисления ферроцианида железа(II) и калия выбранными окислителями;
2. Изучить влияние условий окисления на химический, фазовый состав, структуру и пигментные свойства продуктов окисления;
3. Разработать способ управления окислительно-восстановительным

процессом при получении железной лазури;

4. Разработать высокоэффективные способы окисления ферроцианида железа(II) и калия в железную лазурь в непрерывном и периодических режимах;

5. Провести отработку предложенных способов получения железной лазури в промышленных условиях.

Во второй главе описаны исходные материалы, методика приготовления образцов и проведения опытов. Промежуточные и конечные твёрдофазные продукты и растворы подвергали комплексному физико-химическому исследованию методами рентгенографии порошков, электронной микроскопии, термического и химического анализов, потенциометрического титрования и стандартными методами испытания пигментов.

В третьей главе представлены результаты исследований процессов формирования ферроцианида железа(II) и калия, его окисления хлоратом калия в солянокислой среде, персульфатом аммония и перекисью водорода в сернокислой среде.

Для изучения процесса формирования осадка ферроцианида железа(II) и калия в системе $K_4[Fe(CN)_6] - FeSO_4 - H_2O$ применяли потенциометрическое титрование с использованием зависимости химического состава жидких фаз, pH, E и вязкости суспензий от состава исходной смеси. Твёрдую фазу изучали методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии. Установлено, что осадок ферроцианида железа(II) и калия имеет нестехиометрический состав с отношением $Fe^{2+} / [Fe(CN)_6]^{4-}$ в пределах 1,1-1,3. В присутствии ионов ферроцианида в жидкой фазе формируется осадок, близкий по составу к соединению $K_2Fe[Fe(CN)_6]$. Простой ферроцианид железа(II) в системе не образуется. На основании выполненных исследований определены пути управления поверхностными свойствами ферроцианида железа(II) и калия варьированием молярных отношений взаимодействующих компонентов, концентрации их растворов и, как следствие, концентрацией осадка в суспензии. Оптимальные значения молярных отношений $FeSO_4 / K_4[Fe(CN)_6]$

в исходной смеси находятся в пределах I, I-I,3 при концентрации осадка в суспензии 50-70 г/л, когда наблюдается скачок E, вязкости суспензий и отмечается повышенная адсорбционная способность осадка. Эти показатели обеспечивают устойчивую агрегативную структуру суспензий, цепочное агрегирование кристаллов и развитую поверхность осадка в процессе их термообработки.

Синтезированы образцы соединений ферроцианида железа(II) и калия, берлинской лазури, турбуллевой сини, берлинской зелени с заданной степенью окисления ионов ферро-, феррицианида железа(II), (III). По кривым потенциометрического титрования с использованием зависимости E от pH, методами электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, рентгенофазового и химического анализа определена область устойчивости соединений на диаграмме E-pH. Установлено, что соединения устойчивы при pH=0-10,5. При равных значениях pH степень окисления железа, входящего в их состав, зависит от величины E (рис. I).

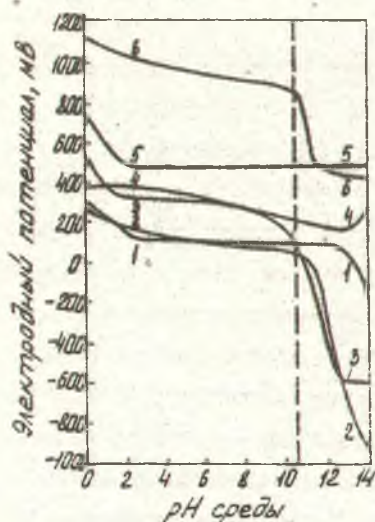


Рис. I. Кривые потенциометрического титрования на диаграмме E-pH

Растворы

I — ферроцианид калия;

5 — феррицианид калия

Суспензии

2 — ферроцианид железа(II) и калия;

3 — турбуллева синь;

4 — берлинская лазурь;

6 — берлинская зелень

Метод определения степени окисления железа по величине pH и E суспензий использован для изучения процесса окисления ферроцианида железа(II) и калия. Установлены условия превращения ионов железа(II),

ферроцианида в ионы железа(III) и феррицианида при окислении ферроцианида железа(II) и калия хлоратом калия в солянокислой среде при pH=0,5-2,5 в интервале температур 50-90°C. Показано, что направление процесса может определяться величиной E окисленной суспензии. Равновесие процесса смещается в сторону окисления ионов ферроцианида в феррицианид при величине E окисленной суспензии менее 300 мВ с получением продукта окисления - водорастворимой железной лазури. При окисления ионов железа(II) в железо(III) величина E окисленной суспензии может возрастать до пределов 300 - 600 мВ. Параллельное окисление ионов железа(II) и ферроцианида в ионы железа(III) и феррицианида при E более 600 мВ приводит к разрушению агрегативной структуры окисленной суспензии с появлением осадка берлинской зелени и ионов феррицианида в её жидкой фазе (рис.2).

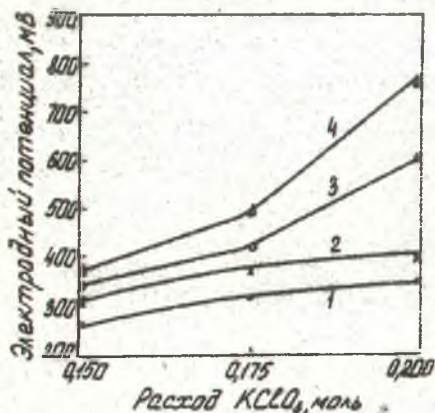


Рис.2. Изменение E окисленной суспензии в зависимости от расхода кислоты и окислителя в системе $K_4[Fe(CN)_6] - FeSO_4 - HCl - KClO_3 - H_2O$
 Молярное отношение $FeSO_4 / K_4[Fe(CN)_6] = 1,2$
 Расход кислоты, моль
 1 - 1,0; 2 - 1,3; 3 - 1,7;
 4 - 2,0

Скорость и направление процесса окисления ферроцианида железа(II) и калия хлоратом калия находится в прямой зависимости от температуры и кислотности среды. Для температуры окисления 90°C и pH=1,0-1,5 равновесие процесса с превращением ионов железа(II) в железо(III) при стехиометрическом расходе окислителя устанавливается за 5-20 минут. На основании выявленных закономерностей разработан метод определения степени окисления ферроцианида железа(II) и калия в железную ла-

зурь по величине pH и E суспензии, позволяющей устранить брак и потери продукта со стоками при фильтрации и промывке осадка.

Показано, что превращение ионов железа(II) в железо(III) и ферроцианида в феррицианид при окислении ферроцианида железа(II) и калия персульфатом аммония может проходить с большой скоростью без введения кислоты. Равновесие процесса по величине E и pH устанавливается за 10-15 минут. Направление окислительно-восстановительного процесса лимитируется только молярным отношением реагирующих компонентов. Установлено, что при окислении ферроцианида железа(II) и калия с отношением $\text{FeSO}_4 / \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = 1,1-1,3$ превращение ионов железа(II) в железо(III) проходит при расходе персульфата аммония 0,3 - 0,5 моль (рис.3).

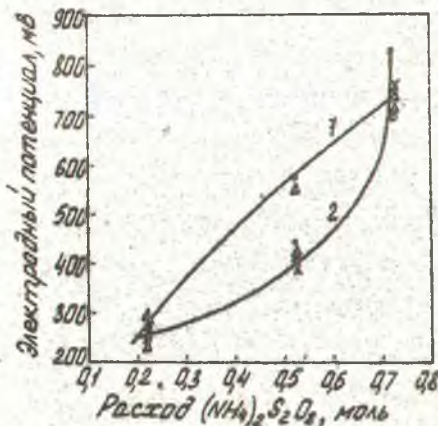


Рис.3. Изменение E окисленной суспензии в зависимости от расхода кислоты и окислителя в системе $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$. Молярное отношение $\text{FeSO}_4 / \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ I - 1,1; 2 - 1,3

Расход кислоты, моль
• - 0; Δ - 0,5; x - 0,75; • - 1,0

При окислении ферроцианида железа(II) и калия перекисью водорода процесс превращения ионов железа(II) в железо(III) зависит от расхода серной кислоты (рис.4), проходит с максимальной скоростью при pH=1,0-1,5 и расходе окислителя выше стехиометрического (0,7-1,0 моль).

На основании проведенных исследований для непрерывного способа получения железной лазури предложены автоматически контролируемые параметры ведения окислительно-восстановительного процесса - температура, pH, E суспензий с регулированием расхода кислоты и окислителя.

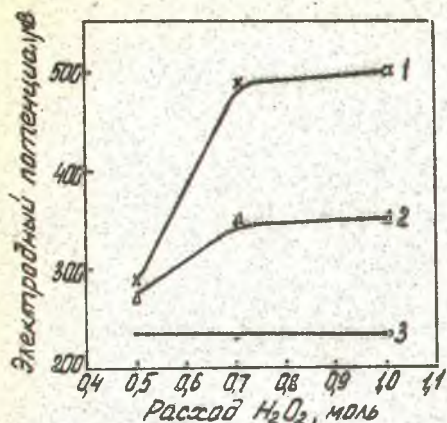


Рис. 4. Изменение Е окисленной суспензии в зависимости от расхода кислоты и окислителя в системе $K_4[Fe(CN)_6] - FeSO_4 - H_2SO_4 - H_2O_2 - H_2O$

Молярное отношение

$$FeSO_4 / K_4[Fe(CN)_6] = 1,3$$

Расход кислоты, моль

1 - 1,0; 2 - 0,5; 3 - 0

Четвёртая глава посвящена исследованию физико-химических свойств продуктов окисления ферроцианида железа(II) и калия.

Методами ИК-спектроскопии, электронной микроскопии, рентгенофазового и химического анализов установлено, что при синтезе железной лазури наряду с ферроцианидной фазой сокристаллизуется примесная фаза минерала ярозита состава $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$. Процесс формирования ярозита начинается при осаждении ферроцианида железа(II) и калия за счёт поверхностной адсорбции осадком ионов железа(II), калия, сульфата и гидроксида из раствора и заканчивается при окислении осадка. Установлено, что при содержании в растворе ионов железа(II) выше критического (1 г/л) в момент осаждения ферроцианида железа(II) и калия ухудшаются важнейшие технические свойства пигментной железной лазури: дисперсность, красящая способность, цвет. Определены допустимые пределы молярного отношения $FeSO_4 / K_4[Fe(CN)_6] = 1,1-1,3$, обеспечивающие получение кондиционной железной лазури.

Анализ качества продуктов окисления ферроцианида железа(II) и калия хлоратом калия, персульфатом аммония, перекисью водорода показал, что лучшими техническими свойствами обладают образцы, полученные при величине Е окисленной суспензии в интервале 300-400 мВ с превращением ионов железа(II) в железо(III). При повышении Е окисленной

суспензии более 400 мВ увеличивается кислотность осадка и, как следствие, возрастает расход воды на его промывку. Превращение ионов ферроцианида в феррицианид при величине E окисленной суспензии менее 300 мВ приводит к пептизации в воде пигмента. При окислении ферроцианида железа (II) и калия персульфатом аммония формируется аммониевая железная лазурь, обладающая более ярким, насыщенным цветом по сравнению с калиевой железной лазурью.

Методами ИК-спектроскопии, термического и рентгенофазового анализов изучен процесс термической диссоциации пасты калиевой железной лазури при нагревании до температуры 500°C. Установлено наличие кристаллизационной воды, аммония и координированного гидроксида в кристаллической решётке ферроцианидной фазы железной лазури. Определены допустимые пределы температуры нагрева продукта 65±10°C, обеспечивающие сохранение кристаллизационной воды, аммония, координированного гидроксида, что предотвращает возможность загорания железной лазури при сушке и хранении.

Пятая глава посвящена разработке способов окисления ферроцианида железа (II) и калия в железную лазурь хлоратом калия, перекисью водорода, персульфатом аммония в непрерывном и периодическом режимах.

Отработка оптимальных параметров непрерывного процесса получения железной лазури при окислении ферроцианида железа (II) и калия хлоратом калия в солянокислой среде осуществлена на опытно-промышленной установке ЧЛЗ мощностью 100 т/год. На основании выполненных исследований и опытно-промышленных испытаний разработана более эффективная технология и аппаратурно-технологическая схема производства железной лазури по непрерывному способу (рис. 5). Синтез железной лазури в каскаде реакторов с разделением операций осаждения ферроцианида железа (II) и калия в солянокислой среде, термообработки реакционной смеси, её окисления хлоратом калия при одновременной подаче реагентов обеспечивает агрегативно-устойчивую структуру суспензии, сокра-

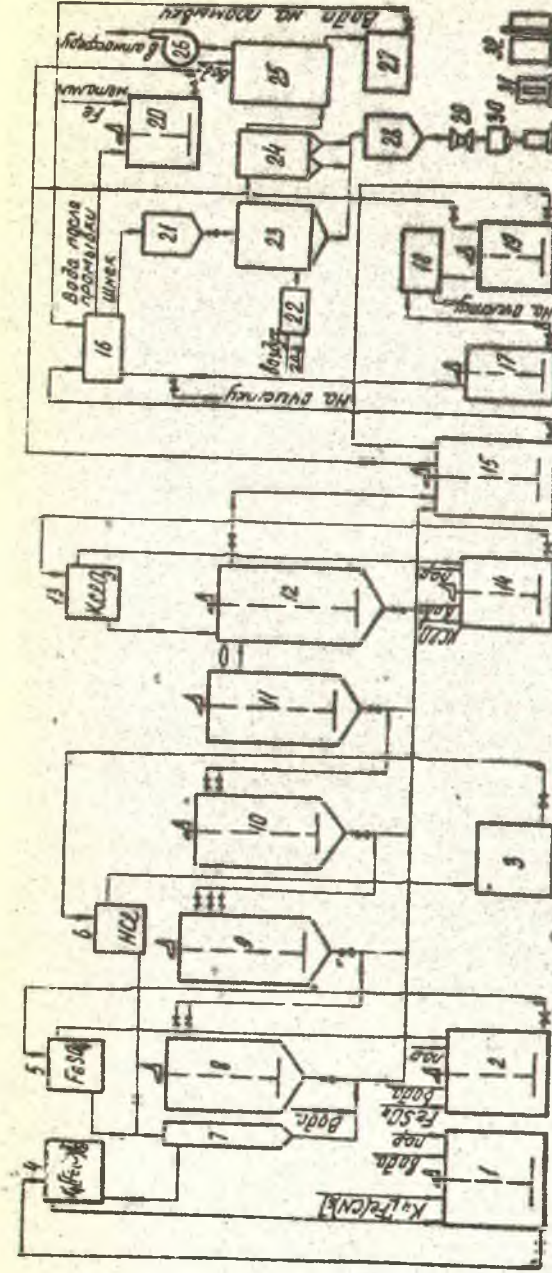


Рис. 5. Технологическая схема производства железной лазури по непрерывному способу

1, 2, 14 - аппарат для растворения сырья, 3 - сборник соляной кислоты, 4, 5, 6, 16 - напорный бак, 7 - смеситель, 8 - реактор осаждения, 9-11 - реактор термообработки, 12 - реактор окисления, 14 - сборник суспензии, 16, 18 - фильтр-пресс ФЛММ-25, 17 - сборник фильтра, 19 - роторный тор, 20 - аппарат водоподготовки, 21 - бункер пасты, 22 - топка, 23 - сушилка, 24 - роторный фильтр, 25 - скруббер, 26 - вентилятор, 27 - шихтовальный бак, 28 - бункер железной лазури, 29 - ячеистый питатель, 30 - автоматические весы, 31 - упаковочная машина, 32 - тележка

щение длительности процесса в 2,5 раза, увеличение съёма продукта с 1 м^3 реактора в 2 раза, снижение водопотребления в 1,5 раза. Отработан оптимальный режим совмещённого процесса фильтрации окисленной суспензии и промывки осадка от веществ, растворимых в воде, с использованием автоматического фильтр-пресса ФПАК-25, взамен трёхстадийной фильтрации на листовом вакуум-фильтре с двухстадийной промывкой осадка репульпацией. При этом повышено качество промывки, в 15-20 раз увеличена производительность 1 м^2 фильтрующей поверхности, снижена влажность осадка на 30% (масс.), вдвое уменьшены потери продукта со стоками и расход воды на промывку. Для совмещённого процесса сушки и размола железной лазури в сушилке со взвешенным слоем инертного носителя найден допустимый температурный режим нагрева продукта, предотвращающий его загорание при сушке и хранении. Предложена замкнутая система водоснабжения с расходом воды 10 м^3 на тонну железной лазури для подпитки. Воду после промывки осадка и контактирования с металлическим железом используют для разбавления раствора и окисленной суспензии. Раствор после фильтрации утилизируют с получением товарных продуктов — гипсосодержащего шлама, сульфата и хлорида калия. Годовой экономический эффект от производства железной лазури мощностью 6000 т составляет 779,1 тысяч рублей.

При реконструкции промышленного цеха железной лазури на ЧЗБ предложено оптимизировать и интенсифицировать процесс синтеза суспензии железной лазури за счёт изменения рецептуры, увеличения концентрации осадка, использования метода контроля степени окисления ферроцианида железа(II) и калия в солянокислой среде хлоратом калия по величине pH и E суспензий. Отработан оптимальный режим фильтрации и промывки железной лазури на фильтр-прессе ФПАК-25. Предложен допустимый температурный режим нагрева продукта при сушке и размоле железной лазури в сушилке со взвешенным слоем инертного носителя.

Усовершенствование периодической технологии получения железной лазури на ЧЗБ позволило достичь значительных технико-экономи -

ческих преимуществ: увеличена мощность производства в 4,3 раза, снижено водопотребление и объём промышленных стоков в 2,5 раза, обеспечен выпуск продукции высшей категории качества. Экономический эффект составил 437,3 тысяч рублей в год.

На уровне изобретения разработан способ окисления ферроцианида железа(II) и калия персульфатом аммония без применения кислоты. Предложенный способ позволяет упростить технологический процесс и получить аммониевую железную лазурь с улучшенными показателями качества в сравнении с калиевой. При использовании перекиси водорода и персульфата аммония в производстве железной лазури из процесса исключены соединения хлора, что улучшает условия труда.

ВЫВОДЫ

1. Методами потенциометрического титрования, электронной микроскопии, рентгенографии порошков и химического анализа изучен процесс формирования осадка в системе $K_4[Fe(CN)_6] - FeSO_4 - H_2O$. Установлено, что в присутствии ионов ферроцианида в растворе образуется осадок, близкий по составу $K_2Fe[Fe(CN)_6]$, в присутствии ионов железа(II) в растворе формируется осадок переменного состава с отношением $Fe^{2+} / [Fe(CN)_6]^{4-} = 1,1-1,3$. Осадок состава $Fe_2[Fe(CN)_6]$ в системе не образуется. Исследован процесс роста кристаллов и агрегатов ферроцианида железа(II) и калия. Найден оптимальный состав смеси сульфата железа(II) и ферроцианида калия, концентрационный интервал их растворов, обеспечивающий агрегативную устойчивость и однородность суспензии, максимальный выход осадка с развитой поверхностью.

2. Определена область устойчивости осадков ферроцианида железа(II) и калия, берлинской лазури, турбуллевой сини, берлинской зелени на диаграмме E-pH. Показана устойчивость этих соединений в кислой среде. Изучен состав продуктов разложения в щелочной среде при pH более 10,5. Установлена количественная зависимость степени окисления железа, входящего в состав ферро-, феррицианидов железа(II).

(Ш), от величины E и pH среды, применение которых позволяет управлять процессом окисления ферроцианида железа (II) и калия.

3. Изучены условия превращения ионов железа (II) и ферроцианида в ионы железа (III) и феррицианида в процессе окисления ферроцианида железа (II) и калия хлоратом калия в солянокислой среде, персульфатом аммония и перекисью водорода в сернокислой среде. Разработан оптимальный режим процессов окисления - восстановления по pH среды, E , расходу окислителя и температуре, обеспечивающий максимальную скорость превращения железа (II) в железо (III) и однородную агрегативную структуру окисленного продукта.

4. Разработан и внедрён в производство надёжный метод контроля степени окисления ферроцианида железа (II) и калия в железную лазурь по величине pH и E суспензии, обеспечивающий стабильное качество окисленного продукта.

5. Исследован фазовый состав железной лазури, установлена сокристаллизация основной ферроцианидной фазы и примесной фазы ярозита. Выявлено влияние фазового состава железной лазури на ряд важнейших технических свойств пигмента: красящую способность, дисперсность, цвет. Предложены пути оптимизации рецептуры сырьевых компонентов и концентраций их растворов для получения железной лазури высшей категории качества.

6. Методами термического и рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопии изучен процесс термической диссоциации пасты железной лазури. Определены допустимые пределы нагрева продукта - $65 \pm 10^\circ C$, что обеспечивает сохранение кристаллизационной воды, аммония, координированного гидроксида и предотвращает возможность загорания железной лазури при сушке и хранении.

7. Разработаны перспективные способы окисления ферроцианида железа (II) и калия в железную лазурь персульфатом аммония без применения кислоты и перекисью водорода в сернокислой среде, позволяющие решить проблемы очистки отходов производства от хлоридов, упростить техно-

логию и расширить марочный ассортимент.

8. Опытнo-промышленная проверка технологического процесса получения железной лазури окислением ферроцианида железа (II) и калия хлората калия в солянокислой среде в непрерывном и периодическом режимах и его аппаратурного оформления подтвердила результаты лабораторных исследований. Экспериментальные данные, содержащиеся в диссертации, использованы при проектировании крупнотоннажного промышленного комплекса железной лазури мощностью 6000 т/год и модернизации действующего производства железной лазури на ЧЛЗ, обеспечившей увеличение мощности с 600 до 2600 т/год без расширения производственной площади, сокращение водопотребления в 2,5 раза и выпуск продукции высшей категории качества.

Основное содержание диссертации отражено в публикациях:

1. Добровольский И.П., Сирин В.Ф., Заровнятных Н.Е., Груздева А.Ф. О влиянии режима термообработки белого теста на формирование структуры и пигментные свойства железной лазури.-Деп. ОНИИТЭХим. № 731/76 от 07.01.76 : РЖ Химия, 1976, № 2 (II), реф. 141112.
2. Добровольский И.П., Сирин В.Ф., Заровнятных Н.Е., Груздева А.Ф. О влиянии температуры и pH среды на кинетику окисления белого теста до железной лазури.- Деп. ОНИИТЭХим № 812/76 от 07.04.76 : РЖ Химия, 1976, № 14(II), реф. 141113.
3. Сирин В.Ф., Заровнятных Н.Е., Груздева А.Ф. Зависимость условий кристаллизации железной лазури от рецептуры.- В кн.: Новое в технологии получения двуокиси титана: Сб. научных трудов, Челябинск: Южно-Уральское книжное издательство, 1976, с. 189-196.
4. Сирин В.Ф., Заровнятных Н.Е., Груздева А.Ф., Огородов А.В., Новиков Б.А. Фильтрация и промывка железной лазури от водорастворимых солей на фильтр-прессах автоматических камерных (ФПАА). Лакокрасочные материалы и их применение, 1976, № 2, с. 65.
5. Шейнман А.И., Клепёв Д.Г., Заровнятных Н.Е., Сирин В.Ф. Образование фазы типа ярозит при синтезе железной лазури.- Жур -

нал прикладной химии, 1977, т. 1, вып. 9, с. 2099-2101.

6. А.с. 571495 (СССР). Способ получения железной лазури/
Н.Е. Заровнятных, В.Ф. Сирин, И.П. Добровольский, А.Ф. Груздева,
В.Ф. Шилов, В.М. Типикин.- Оpubл. в Б.И., 1977, № 33.
7. Заровнятных Н.Е., Сирин В.Ф., Смирнов Е.М., Зудов В.Г. Очистка
сточных вод производства железной лазури.- В кн.: Охрана окру-
жающей среды и очистка промышленных выбросов в химической про-
мышленности: Экспресс-информация НИИТЭХИМ, 1978, № 1, с.7.
8. Заровнятных Н.Е., Сирин В.Ф., Груздева А.Ф. Формирование осадка
в системе $K_4[Fe(CN)_6] - FeSO_4 - H_2O$ - В кн.: Синтез и ис-
следование плёнообразующих веществ и пигментов: Межвузовский
сб. научных трудов, Ярославль, 1979, с. 90-96.
9. А.с. 700521 (СССР). Способ получения железной лазури/ Н.Е. За-
ровнятных, В.Ф. Сирин, И.П. Добровольский, Е.А. Смелов, Ю.И.Мель-
ников, А.В. Сгородов, В.А. Новиков.- Оpubл. в Б.И., 1979, № 44.
10. Положительное решение ВНИИПЭ по заявке 2815287/23-26 (СССР).
Способ получения железной лазури / Н.Е. Заровнятных, В.Ф. Сирин,
А.Ф. Груздева, В.М. Типикин, С.Е. Сидоров.- Выдано 13.03.80.
11. Сгородова Н.П., Заровнятных Н.Е., Сирин В.Ф. Сравнительный ана-
лиз качества пигментной железной лазури Челябинского лакокрасоч-
ного завода и некоторых зарубежных фирм.- В кн.: Синтез и иссле-
дование плёнообразующих веществ и пигментов: Межвузовский сб.
научных трудов, Ярославль, 1980, с. 43-47.

Соискатель

Н.Е. Заровнятных

ФБ 00620 от 4/УШ-В.г., зак. 1054, тир. 100 экз.
СКИР Вц Статуправления Челябинской области