

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 667.622.1+546.723

**Салоников Владимир Анатольевич**

**ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО  
ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ  
СПОСОБОМ**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Минск 2005

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и общей химической технологии учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

**Научный руководитель** доктор технических наук,  
профессор, член-корреспондент  
Российской академии  
естественных наук, член Европейской  
академии естественных наук (Германия)  
**Ещенко Людмила Семеновна**

**Официальные оппоненты:** доктор технических наук,  
профессор  
**Пиц Иван Владимирович;**  
кандидат технических наук,  
доцент  
**Меженцев Александр Анатольевич**

**Опонирующая организация** Институт общей неорганической химии  
НАНБ

Защита состоится «9» июня 2005 г. в 14.00 часов на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.02 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» (г. Минск, ул. Свердлова, 13а, тел.: (017) 227-22-51, e-mail: root@bstu.unibel.by).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан «  » мая 2005 г.

Ученый секретарь  
совета по защите диссертаций  
доктор технических наук,  
профессор



В.А. Марков

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы диссертации.** Расширение сферы применения высокодисперсных неорганических материалов, в частности, оксидов металлов, требует создание и развитие их технологий. В связи с этим интенсивно развивается направление, основанное на получении высокодисперсных соединений гидротермальным, «золь-гель»-методом, методом гомогенного осаждения. Особый интерес вызывает получение в водной среде высокодисперсного оксида железа (III), который широко используется как красный пигмент. Имеются сведения о гидротермальном синтезе оксида железа (III), характеризующегося разнообразием форм и размеров частиц, что позволяет создавать пигменты различного назначения. Однако, несмотря на огромный прогресс в области низкотемпературного синтеза оксидов металлов, сведения о способах их получения весьма ограничены.

В связи с этим разработка научных основ и создание процессов получения оксидов металлов и, в частности, гематита при низких температурах имеет важное научное и практическое значение и является актуальной проблемой.

**Связь работы с крупными научными программами, темами.** Диссертационная работа выполнялась в соответствии с заданием по теме ГБ 22-019 (грант Министерства образования Республики Беларусь) «Гидротермальным синтез железоксидных пигментов с использованием цеолитной модифицирующей добавки» 2002 г.

### **Цель и задачи исследования.**

**Цель работы** – разработка процесса получения высокодисперсного оксида железа (III) с комплексом заданных цветовых и малярно-технических показателей низкотемпературным способом.

### **Задачи работы:**

- Исследование процесса получения основного сульфата железа (III) на базе реактивного и технического сульфата железа (II).
- Определение степени и скорости гидролиза основного сульфата железа (III) в зависимости от условий в системах  $\text{FeOHSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{FeOHSO}_4\text{-H}_2\text{O-CO(NH}_2)_2$  и установление особенностей образования и формирования фазы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .
- Изучение химического, фазового и дисперсного состава промежуточных и конечных продуктов термического и термощелочного гидролиза, их цветовых и малярно-технических характеристик.
- Проведение опытно-промышленных испытаний процессов окислительной дегидратации технического железного купороса, кристаллизации  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и обоснование технологического режима получения высокодисперсного оксида железа (III) с комплексом заданных цветовых и малярно-технических показателей.

1611 ар



- Разработка технологической схемы переработки технического железного купороса на высокодисперсный оксид железа (III) и жидкое азотное удобрение, как побочный продукт.

**Объект и предмет исследования.** Основным объектом исследования явился химико-технологический процесс получения высокодисперсного оксида железа (III) как железооксидного пигмента методом гидролиза  $\text{FeOHSO}_4$ . Предмет исследования - установление оптимального технологического режима процессов окислительной дегидратации сульфата железа (II), гидролитического превращения  $\text{FeOHSO}_4$  в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , разработка технологии высокодисперсного оксида железа (III).

**Методология и методы исследования.** Изучение условий кристаллизации  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  проводили в гидротермальных условиях с использованием автоклавов, а также методом гомогенного осаждения в присутствии карбамида. Исходным реагентом явился реактивный  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и технический железный купорос. Получение  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  осуществляли на лабораторных и промышленных установках.

Определение состава, химико-технологических, малярно-технических и цветовых свойств полученных продуктов проводили в соответствии со стандартными методиками. Идентификацию продуктов и установление природы фаз осуществляли методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра ДРОН-2. ИК-спектроскопические исследования проводили с применением ИК-Фурье спектрометре „NEXUS” компании THERMO NICOLET. Определение размеров и формы кристаллов продуктов проводили с помощью сканирующих электронных микроскопов „Jeol JSM – 5610LV” и „Cam Scan”.

**Научная новизна и значимость полученных результатов.** Предложен новый подход к переработке железного купороса на оксид железа (III) с использованием методов гидротермальной химии и гомогенного осаждения, обеспечивающих равномерное образование зародышей и их рост в гетерогенных системах. Установлены основные закономерности термического и термощелочного гидролиза малорастворимого основного сульфата железа (III) состава  $\text{FeOHSO}_4$  и образования высокодисперсного оксида железа (III) в системах  $\text{FeOHSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{FeOHSO}_4\text{-H}_2\text{O-CO(NH}_2)_2$  при температурах 95–200 °С. Показан состав и свойства промежуточных и конечных продуктов гидролиза  $\text{FeOHSO}_4$  и установлена роль карбамида в формировании высокодисперсного  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , предложен механизм его образования и формирования в указанных системах. Разработаны физико-химические основы получения высокодисперсного оксида железа (III) с комплексом заданных цветовых и малярно-технических показателей.

**Практическая значимость полученных результатов.** Разработан и опробован в опытно-промышленных условиях процесс получения высокодисперсного оксида железа (III) на основе вторичного сырья - железного купороса. Предложена технологическая схема переработки технического железного купороса на оксид железа (III), имеющий цветовые и малярно-технические пока-

затели на уровне мировых аналогов, и побочный жидкий продукт, содержащий не менее 22 % сульфата аммония, 4,5 % карбамида и представляющий интерес как основа для получения жидких азотных или комплексных удобрений. Показано, что  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , полученный по разработанной технологии, по эффективности не уступает импортируемым красным железистым пигментам.

**Экономическая значимость полученных результатов.** Использование низкотемпературного режима получения  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  на основе сульфата железа (II) позволяет существенно снизить ресурсо- и энергозатраты на единицу целевого продукта и, следовательно, его себестоимость. Ориентировочная себестоимость одной тонны оксида железа (III), получаемого по разработанной технологии составляет 851 тыс. руб. Ожидаемый экономический эффект составит 1,75 млн. руб./т. оксида железа (III). Кроме того, за счет реализации жидкого удобрения, полученного на основе побочного продукта, дополнительный экономический эффект составит 225 тыс. руб./ т.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**Основные положения диссертации, выносимые на защиту.**

1. Физико-химические основы процессов, протекающих при термических и гидролитических превращения сульфата железа (II), основного сульфата железа (III) по схеме: сульфат железа (II)–основной сульфат железа (III)– $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .
2. Основные особенности и закономерности гидролиза основного сульфата железа (III) в системах  $\text{FeOH}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{FeOH}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-CO(NH}_2)_2$ .
3. Условия низкотемпературной кристаллизации  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при термощелочном гидролизе основного сульфата железа (III).
4. Технология переработки технического железного купороса на высокодисперсный оксид железа как красный пигмент и жидкие азотсодержащие удобрения.

**Личный вклад соискателя.** Соискатель принимал непосредственное участие в проведении экспериментов, обсуждении экспериментальных данных, наработке опытных партий продуктов. Вклад соавторов совместных публикаций состоял в научном руководстве и обсуждении результатов исследования.

**Апробация результатов диссертации.** Результаты исследований докладывались на: международных научно-технических конференциях: «Новые технологии рециклинга вторичных ресурсов» (БГТУ, г. Минск, 2001 г.), «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии» (ГрГУ, г. Гродно, 2002 г.), «Новые технологии в химической промышленности» (БГТУ, г. Минск, 2002 г.), «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов» (БГТУ, г. Минск, 2003 г.), «Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления» (БГТУ, г. Минск, 2004 г.); XVII Менделеевском Съезде по общей и прикладной химии (ИОФХ КазНЦ РАН, г. Казань, 2003 г.); белорусско-польском научно-практическом семинаре (БГТУ, г. Брест 2002 г.); международной научной конференцией «Химия твердого тела и современные нано- и микротехнологии» (г. Кисловодск, Россия, 2004).

**Опубликованность результатов.** По результатам диссертационной работы опубликовано 13 печатных работ, в том числе 5 статей в научных журналах и сборниках трудов БГТУ, 5 статей в материалах Международных научно-технических конференций, 3 тезиса докладов конференций. Получено положительное решение на выдачу патента Республики Беларусь по заявке № а 20020527 от 31. 08. 2002 г. Подана заявка на выдачу патента Республики Беларусь № а20030223 от 15. 07. 2003г. Общее количество печатных страниц—56.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, списка использованных источников и приложений. Объем диссертации - 150 стр. Работа содержит 35 рисунков, 20 таблиц, 4 приложения, объемом 11 стр. Список литературных источников включает 152 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность решаемой проблемы, сформулирована цель диссертационной работы.

В **первой главе** представлен обзор научной и научно-технической литературы, посвященной современным направлениям получения высокодисперсных неорганических соединений и, в частности, оксида железа (III). Рассмотрены особенности образования и формирования оксида железа (III) в водной среде, описан механизм гидролитических превращений ионов  $Fe^{3+}$ . Показано, что на современном этапе ведется интенсивный поиск новых путей получения и модифицирования пигментных материалов, целью которого является повышение качества существующих и создание новых видов пигментов.

**Вторая глава** содержит структурную схему диссертационной работы (рис. 1), включающую содержание выполненных этапов, связанных с установлением научных основ получения  $\alpha-Fe_2O_3$  путем химических превращений по схеме  $FeSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow FeOHSO_4 \rightarrow \alpha-Fe_2O_3$  и разработкой технологии высокодисперсного оксида железа (III) как высококачественного красного пигмента. Для установления взаимосвязи условия процесса – состав продуктов – пигментные свойства использовали методы аналитической химии и комплекс физико-химических методов исследования.

В **третьей главе** представлены результаты исследования процесса и продуктов гидролиза основного сульфата железа (III). Основной сульфат железа (III) состава  $FeOHSO_4$  получали термической дегидратацией реактивного и технического железного купороса. Как показали экспериментальные данные, степень превращения  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  в  $FeOHSO_4$  определяется рядом факторов, характерных для системы газ-твердое; а также количеством свободной серной кислоты в сульфате железа (II). В табл. 1. приведены результаты исследования процесса окислительной дегидратации  $FeSO_4 \cdot H_2O$  при 250 °С толщине слоя 2-4 мм и продолжительности 10 ч. При термообработке сульфата железа (II) реактивной квалификации наблюдается практически полное превращение сульфата железа (II) в основной сульфат железа (III). Наличие свободной серной кисло-

## СТРУКТУРНАЯ СХЕМА ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

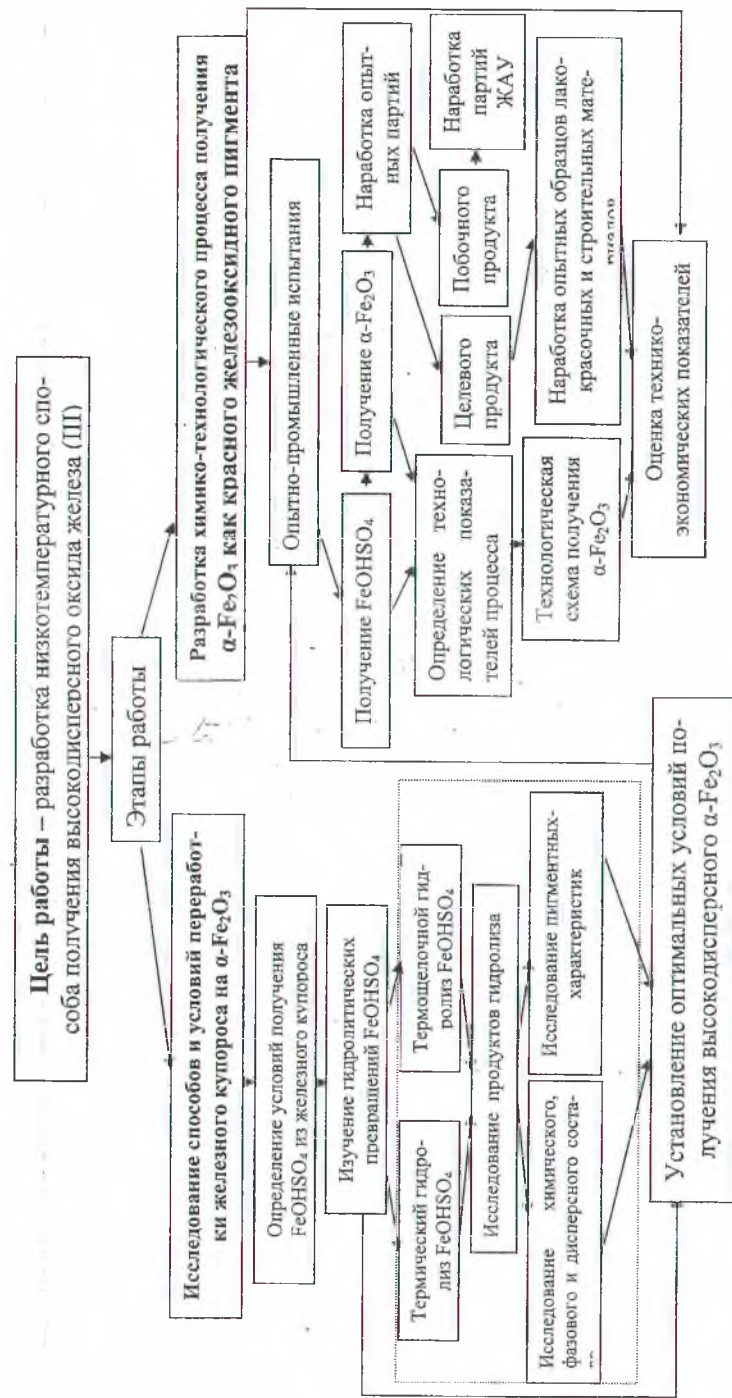


Рис. 1. Структурная схема диссертационной работы

ты в техническом сульфате железа (II) снижает степень окисления Fe (II) в Fe (III). Поэтому исходный сульфат железа (II) перед термообработкой смешивали с карбамидом, который, разлагаясь до  $\text{NH}_3$ , нейтрализует серную кислоту, окклюдированную на поверхности кристаллов сульфата железа (II). Карбамид вводили в эквимолярном количестве по отношению к  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в железном купоросе. Максимальная степень превращения технического сульфата железа (II) в основной сульфат железа (III) при заданных условиях составила 97,2 %. Содержание при этом не окисленного сульфата железа (II) в пересчете на FeO в продуктах окислительной дегидратации составляет не более 1,2 %. Кристаллической фазой, согласно рентгенофазовому анализу является основной сульфат железа (III) состава  $\text{FeOH}\text{SO}_4$ , что согласуется с данными химического анализа. Дериватограмма  $\text{FeOH}\text{SO}_4$  характеризуется эндотермическими эффектами при 540 и 760 °C, связанными с отщеплением OH – групп и разложением сульфата железа. Согласно электронно-микроскопическим исследованиям, частицы основного сульфата железа (III) имеют неправильную форму и характеризуются полидисперсным составом.

Для получения  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  гидролизу подвергали основной сульфат железа (III), содержащий (%)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 46,7, FeO – 0,3,  $\text{SO}_3$  – 47,0,  $\text{H}_2\text{O}$  – 6,0.

Таблица 1

Состав продуктов окислительной дегидратации сульфата железа (II)

Вид купороса	Состав купороса, %				Содержание в продукте термообработки, %				Степень окисления, %
	FeO	$\text{H}_2\text{O}$ кристалло гидр.	$\text{H}_2\text{O}$ свободной	$\text{H}_2\text{SO}_4$ свободной	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	FeO	$\text{SO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	
Реактивный	25,8	45,3	-	-	46,7	0,3	47,0	6,0	99,5
Технический	18,8	33,5	26,5	1,0	<u>31,9-39,7</u> 44,5-45,9*	<u>6,8-12,9</u> 1,2-3,4*	<u>46,2-47,4</u> 46,1-47,2*	<u>6,1-9,0</u> 5,7-6,0*	<u>70,5</u> 92,1-97,2*

\*перед термообработкой в сульфат железа (II) вводили карбамид

При гидролизе  $\text{FeOH}\text{SO}_4$  наблюдается заметное понижение pH жидкой фазы, при этом, чем больше воды в суспензии, тем выше pH среды. Понижение pH среды характеризуется сначала ростом содержания железа (III) в жидкой фазе, а затем отмечено его снижение, свидетельствующее о переходе железа (III) из жидкой в твердую фазу. Такая закономерность наблюдается во всем интервале исследуемых соотношений  $\text{FeOH}\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}$  и температур. Установлено, что степень гидролиза повышается при увеличении содержания воды в суспензии и температуры (рис. 2). Так, за первые 8 часов обработки суспензии при 105 °C степень гидролиза при массовом соотношении  $\text{FeOH}\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}$  равном 1 : 25 почти в 6 раз выше, чем при соотношении 1 : 5. Повышение температуры от 105 °C до 140 °C и от 140 °C до 200 °C приводит к увеличению скорости гидролиза в 10 и 2 раза, соответственно.

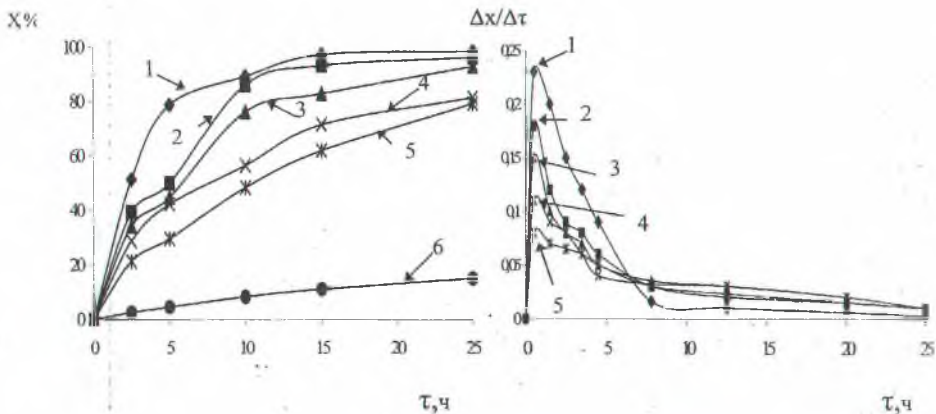


Рис.2. Зависимость степени (а) и скорости (б) гидролиза  $\text{FeOHSo}_4$  от продолжительности обработки при температуре ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1-200; 2-3, 5 – 160, 4-140; 6 – 105 и соотношении  $\text{FeOHSo}_4 : \text{H}_2\text{O}$ : 1, 3-4, 6 - 1:15; 2 - 1:25; 5 - 1:5.

Исследование химического состава продуктов гидролиза показало, что с увеличением степени гидролиза повышается содержание  $\text{Fe (III)}$  в твердой фазе. Установлено, что при степени гидролиза 95 % и выше содержание  $\text{Fe (III)}$  в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в осадках составляет 95-98 %, сульфат-ионов - 2,9-0,5 %. Наличие кислой среды при гидролизе  $\text{FeOHSo}_4$  в системе  $\text{FeOHSo}_4 - \text{H}_2\text{O}$  обуславливает значительное содержание  $\text{Fe (III)}$  в жидкой фазе, что снижает выход твердого железосодержащего продукта гидролиза.

Таким образом, проведенные исследования показали, что гидротермальная обработка указанных суспензий приводит к термическому гидролизу  $\text{FeOHSo}_4$ , степень и скорость которого зависят от соотношения  $\text{OH}/\text{Fe (III)}$  в жидкой фазе, определяемого количеством воды в суспензии, и температурой. Увеличение данного соотношения возможно также введением в систему  $\text{FeOHSo}_4 - \text{H}_2\text{O}$  щелочного реагента. Для исключения образования при этом локальных объемов с высоким соотношением  $\text{OH}/\text{Fe (III)}$ , вызванных неравномерным распределением осадителя, в данной работе использовали метод гомогенного осаждения. В качестве соединения, гидролиз которого приводит к образованию  $\text{OH}$ -групп, использовали карбамид. Преимуществом данного метода является то, что в результате разложения карбамида при нагревании суспензии  $\text{FeOHSo}_4$  обеспечивается равномерное повышение  $\text{pH}$  во всем объеме смеси, что способствует одновременному зарождению большого количества центров кристаллизации и росту на них частиц гематита практически одинакового размера.



Гидролиз основного сульфата железа (III), при температуре близкой к температуре кипения воды (97-98 °С) в присутствии карбамида имеет ряд особенностей. Так, в начальный период обработки суспензии  $\text{FeOH}\text{SO}_4$  наблюдается понижение pH среды, которое вызвано, по всей видимости, тем, что ионы  $\text{NH}_4^+$ , образующиеся при гидролизе карбамида, участвуют в комплексообразовании, при этом их встраивание в структуру аквагидроксикомплекса железа (III) может сопровождаться усилением кислотных свойств последнего. Гидролитические превращения  $\text{FeOH}\text{SO}_4$  в данной системе сопровождаются значительным изменением состава как жидкой, так и твердой фаз. Установлено, что зависимость концентрации Fe (III) в жидкой фазе от продолжительности обработки суспензии при указанной температуре имеет экстремальный характер. Максимум, независимо от соотношений компонентов в суспензии, соответствует продолжительности, не более 0,5 часа. Резкое снижение концентрации Fe (III) в жидкой фазе связано с образованием гидролитических осадков. Как свидетельствуют экспериментальные данные, после 6 часов обработки суспензии в жидкой фазе отсутствует качественная реакция на Fe (III). Однако, несмотря на это, при дальнейшей обработке суспензии отмечено повышение содержания Fe (III) и понижение содержания сульфат-ионов в твердой фазе. Данный факт можно объяснить тем, что формирование твердых продуктов гидролиза  $\text{FeOH}\text{SO}_4$  происходит в результате старения и распада полимеров, содержащихся в жидкой фазе, „срок жизни” которых определяется, как отмечено в литературе, условиями образования и, следовательно, их составом и строением. Степень и скорость гидролиза  $\text{FeOH}\text{SO}_4$  в исследуемой системе зависит от соотношений  $\text{FeOH}\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeOH}\text{SO}_4 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (рис. 3). Увеличение количества карбамида в суспензии выше стехиометрического по отношению к выделяющейся  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , приводит к повышению степени и скорости гидролиза  $\text{FeOH}\text{SO}_4$ . На рис. 3 приведена зависимость степени гидролиза  $\text{FeOH}\text{SO}_4$  в системах  $\text{FeOH}\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$  и  $\text{FeOH}\text{SO}_4\text{—CO}(\text{NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$  от условий гидролиза. Линеаризация функциональной зависимости  $X = f(\tau)$  позволила установить эмпирическое уравнение  $X = a \lg \tau + b$ , где  $a$  и  $b$  – константы, зависящие от условий проведения процесса. Расчет продолжительности, необходимой для достижения заданной степени превращения в указанных системах, показал существенную роль карбамида в увеличении скорости гидролитических превращений  $\text{FeOH}\text{SO}_4$ . Отмечено влияние количества карбамида в суспензии и на состав твердых гидролитических продуктов, образующихся в системе  $\text{FeOH}\text{SO}_4\text{—CO}(\text{NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$ . Результаты химического анализа осадков показали, что в их состав, кроме  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , входит  $\text{H}_2\text{O}$ , массовая доля которой зависит от соотношения  $\text{FeOH}\text{SO}_4 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (табл. 2) и степени гидролиза. Можно полагать, что увеличение содержания карбамида приводит к повышению в жидкой фазе количества образующихся ОН-групп и, следовательно, соотношения ОН/Fe (III). Известно, что в зависимости от данного соотношения в жидкой фазе возможно протекание как «медленного», так и «быстрого» гидро-

лиза солей железа (III). Образующиеся при этом продукты гидролиза отличаются как химическим, так и фазовым составом.

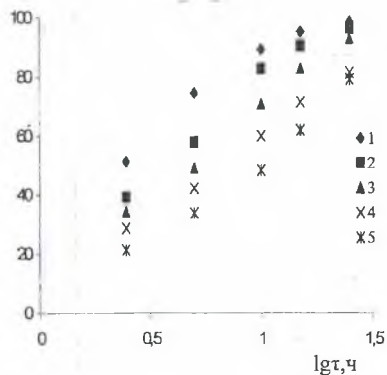
Таблица 2

Результаты исследования процесса и продуктов термощелочного гидролиза основного сульфата железа (III)

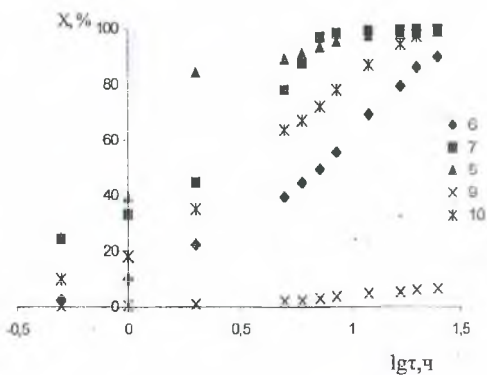
Состав реакционной смеси		Состав твердой фазы, полученной после 24 ч обработки, %			Степень гидролиза, %
Мольное соотношение $\text{FeOHSO}_4 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Массовое соотношение $\text{FeOHSO}_4 : \text{H}_2\text{O}$	Fe (III) в пересчете на $\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{H}_2\text{O}$	
1 : 1	1 : 5	78,6	9,6	11,4	89,6
1 : 1,5	1 : 5	94,1	1,2	4,9	98,8
1 : 2	1 : 5	92,1	1,5	6,4	98,6
1 : 1	1 : 2,5	84,1	6,8	6,3	94,6
1 : 2	1 : 2,5	91,2	2,3	5,3	98,2
1 : 1,5*	1 : 2,5	95,2	1,1	2,8	99,0

\* - осадок получен при многократном введении карбамида.

X, %



а



б

Рис. 3. Зависимость степени гидролиза  $\text{FeOHSO}_4$  (термического (а) и термощелочного (б)) от продолжительности процесса при: температурах ( $^{\circ}\text{C}$ ) 1-200, 2-3,5-160, 4-140, 6-8 – 98, 10 – 105; массовом соотношении  $\text{FeOHSO}_4 : \text{H}_2\text{O}$  1, 3-4-1:15; 2-1:25; 5, 6-7, 9-10-1:5, 1 : 2,5 – 9; мольным соотношении  $\text{FeOHSO}_4 : \text{карбамид}$ : 1-5, 10 – 1 : 0; 6 - 1 : 3; 7 - 1 : 2; 8 - 1 : 1,5; 9 - 1 : 1.

При высоком текущем соотношении  $\text{OH}/\text{Fe}$  (III) в жидкой фазе и «быстром» гидролизе образуется гетит и аморфный гидрогель гидроксида  $\text{Fe}$  (III). Продуктом «медленного» гидролиза солей железа (III) при 97-100 °С, как отмечено в литературе, является гематит. Следовательно, наличие воды в конечных продуктах гидролиза при увеличении соотношения  $\text{OH}/\text{Fe}$  (III) в системе  $\text{FeOHSO}_4\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$  может быть следствием формирования как гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), так и гетита ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) и гидрогеля гидроксида железа (III). Наличие гематита и гетита в составе продуктов гидролиза идентифицировано рентгенографически.

Для регулирования соотношения  $\text{OH}/\text{Fe}$  (III) суспензии и, следовательно, скорости гидролиза  $\text{FeOHSO}_4$  исследованы два варианта ввода карбамида в суспензию: однократный и многократный (дозированный). При многократном вводе на кривых рН суспензии – продолжительность обработки имеют горизонтальные участки, соответствующие постоянному значению рН, что обуславливает протекание гидролиза с постоянной скоростью. В этом случае полученные после 24 часовой обработки суспензии осадки, характеризуются минимальным содержанием воды и ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  (табл. 2). Как при термическом, так и термощелочном гидролизе  $\text{FeOHSO}_4$ , имеет место образование метастабильной промежуточной фазы брутто-состава  $\text{Fe}(\text{OH})_{3-2x}(\text{SO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $x$  и  $n$  – переменные величины, значения которых составляют для  $x$  – 0,5-0,9, для  $n$  – 0,6-1. Рентгенограмма данной фазы наиболее близка по набору дифракционных максимумов и их интенсивности к рентгенограмме карфосидерита основного сульфата железа (III) состава  $\text{Fe}(\text{OH})_{1,66}(\text{SO}_4)_{0,67} \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$ . Следовательно, формирование фазы гематита происходит в результате растворения промежуточной фазы основных сульфатов железа (III) и гидролиза растворенных продуктов с образованием неустойчивых полиядерных гидроксокомплексов, при старении которых возможен разрыв полимерных цепей и образование моно-, а также биядерных аквагидроксокомплексов. Как отмечено в ряде работ «строительным материалом» для образования центров кристаллизации и роста  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  является биядерный аквагидроксокомплекс  $\text{Fe}$  (III), имеющий пространственное строение в виде двух октаэдров с общим ядром и содержащий два атома  $\text{Fe}$ , шесть  $\text{OH}$ -групп и четыре молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

Для образования продуктов гидролиза с содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  93 % и выше, как следует из экспериментальных данных, требуется 22-24 часа. При этом следует заметить, что из суммарной продолжительности процесса можно выделить два периода: первый, преимущественно, связан с протеканием гидролиза, продолжительность которого в системе составляет 6-18 часов, второй – с формированием железооксидной фазы в результате химико-структурных превращений гетерополиядерных комплексных соединений  $\text{Fe}$  (III) в жидкой фазе при их старении. О протекании таких принципиально отличных процессов при обработке суспензии  $\text{FeOHSO}_4$  указывает наличие двух прямолинейных участков на функциональной зависимости  $X - \lg t$ , отличающихся углом наклона (рис. 3 б).

С помощью электронно-микроскопического анализа установлено, что кристаллы гематита, полученные в системе  $\text{FeOH}\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  имеют столбчатую форму, их средняя длина составляет 1 мкм, средняя ширина 0,5 мкм. В системе  $\text{FeOH}\text{SO}_4\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$  образуются кристаллы с формой, близкой к шарообразной и средним размером 0,5 мкм. Характерной особенностью образующихся кристаллов гематита, несмотря на отличие по форме, является узкое распределение по размеру.

Показано, что при гидролизе продуктов окислительной дегидратации сульфата железа (II), содержащих более 2 % Fe (II), протекают процессы ферритизации, влияющие на состав осадков. Для окисления Fe (II) в Fe (III) использовали окислители, в частности перекись водорода, которая вводилась с 50 % избытком от эквимолярного, по отношению к Fe (II), содержащемуся в исходном реагенте. В результате получены продукты гидролиза, по составу и цвету сравнимые с продуктами, образующимися при гидролизе основного сульфата железа (III), с содержанием Fe (II) менее 0,3 %.

**В четвертой главе** приведены результаты исследования влияния состава продуктов гидролиза, полученных в системах  $\text{FeOH}\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{FeOH}\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}\text{-CO}(\text{NH}_2)_2$  на цветовые и малярно-технические характеристики. Показано, что условием получения продуктов чистого красного цвета является содержание в них Fe (III) более 95 % (в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Цветовые характеристики таких продуктов составляют:  $\lambda_d = 612\text{-}617$  нм,  $\rho = 10\text{-}13$  %,  $P = 29\text{-}35$  %. По данным характеристикам наиболее близким аналогом является пигмент фирмы BAYER марки Bayferrox 130 M. Рост содержания воды, а также сульфат-ионов, приводит к образованию пигментов оранжево-красного и светло-коричневого цветов.

Укрывистость продуктов, содержащих 93-98 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , составляет 4,0-4,5 г/м<sup>2</sup>, маслосъемкость - 20-23 г/100 г, что соответствует показателям лучших мировых аналогов. Увеличение содержания  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в продуктах гидролиза приводит к понижению их кроющей способности.

Исследование диспергируемости полученных пигментов показало, что по данному показателю они полностью идентичны продукту фирмы BAYER марки Bayferrox 130 M.

**Пятая глава** посвящена разработке технологии высокодисперсного оксида железа (III) путем термощелочного гидролиза основного сульфата железа (III). Технологические стадии переработки железного купороса на целевой продукт -  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  представлены на функциональной схеме (рис. 4). Побочным продуктом процесса переработки сульфата железа (II) является раствор, содержащий сульфат аммония и карбамид. В табл. 3 приведены важнейшие параметры технологических стадий, лежащих в основе переработки сульфата железа (II) на  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Наработку опытных партий основного сульфата железа (III) из технического сульфата железа (II) проводили на действующем промышленном оборудовании.

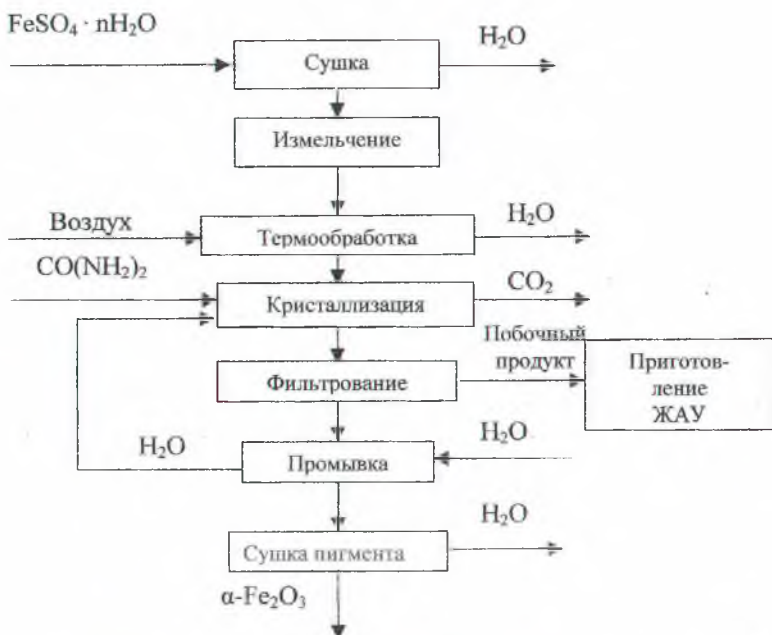


Рис. 4. Функциональная схема получения высокодисперсного  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Таблица 3

Технологический режим получения высокодисперсного оксида железа (III)

Наименование стадии	Условия проведения процесса			Аппаратурное оформление
	Температура, °С	Продолжительность, ч	Массовое соотношение компонентов в суспензии	
1. Получение основного сульфата железа (III): а) Сушка железного купороса	50-60	2		Вакуум-сушилка
б) Измельчение в) Окислительная дегидратация	250-270	1,5		Шаровая мельница Вращающаяся барабанная сушилка
2 Кристаллизация оксида железа (III)	97-99	22-24	$\text{FeOHSO}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 1 : 2,5 : 0,53 Т:Ж=1: 4,6	Реактор с мешалкой и обогревом
3. Фильтрация	20			Друк-фильтр
4. Промывка	20		Т:Ж=1: 4,6	Друк-фильтр, репульпатор
5. Сушка	150-170		Т:Ж=1 : 1,5	Распылительная сушилка

довании ОАО «Электромодуль» (г. Молодечно). Сушку и термообработку сульфата железа (II) осуществляли в элетропечи туннельного типа, которая имеет зоны: предварительной сушки, сушки, термообработки и охлаждения. Продолжительность пребывания продуктов в зонах регулировали скоростью движения ленты конвейера, на которой находились технологические лотки с сульфатом железа (II). Температура в 1-й, 2-й и 3-й зонах составляла (°C) 50-60, 100-110, 250-260, соответственно. В результате опытно-промышленных испытаний наработаны партии основного сульфата железа (III) (в сумме 250 кг). Испытания показали, что степень превращения сульфата железа (II) при продолжительности термообработки 2 и 4 ч составляет 83,6, 89,9 %, соответственно. В состав конечного продукта входит  $\text{FeOH}\text{SO}_4$  и сульфат железа (II), в результате чего содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeO}$  составляет 38,4-40,5 и 4,5-6,8 %, соответственно. Наработанные опытные партии основного сульфата железа (III), после его измельчения в шаровой мельнице до фракции – 0,085 мм использовали для получения оксида железа (III) в опытно-промышленных условиях на ОАО «Завод горного воска». Модельная установка состояла из реактора с мешалкой, обогреваемого масляной рубашкой, вакуум-фильтра и сушилки. Температура в реакторе поддерживалась автоматически и составляла 97 °C. Гидролиз основного сульфата железа (III) проводили в течение 24 ч при мольном соотношении  $\text{FeOH}\text{SO}_4 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2$  равном 1 : 1,5 и массовом соотношении  $\text{FeOH}\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}$  равном 1 : 2,5 при непрерывном и периодическом перемешивании суспензии. В результате проведения опытно-промышленных испытаний наработаны опытные партии пигментов, которые имеют такой же фазовый, химический и дисперсный состав, как и продукты, полученные в лабораторных условиях (табл. 5). Следует отметить, что отличие в заданных режимах перемешивания не оказали существенного влияния на состав и свойства целевого продукта. Наработанные партии красного железоксидного пигмента использовали для получения на их основе лакокрасочных и строительных материалов, а также побочного продукта - жидкого азотного удобрения.

В лаборатории ОАО «Минский лакокрасочный» была изготовлена грунтовка ГФ-0119 красно-коричневая, в которую вместо пигмента фирмы BAYER (Bayferrox 130 M) вводили полученный пигмент. Технические показатели грунтовки полностью соответствуют требованиям ГОСТ 23343-78.С.3. Полученный железоксидный пигмент был также испытан в составе клеевого колера «Шагрень», предназначенного для декоративной внутренней отделки стен. Пигмент вводили в количестве 1-3 % в пересчете на сухие компоненты состава. Опытные образцы декоративного покрытия имели розовый цвет и по свойствам не уступали эталонным образцам, полученным с использованием аналогов (пигментов Bayferrox 130 M, Bayferrox 160 M).

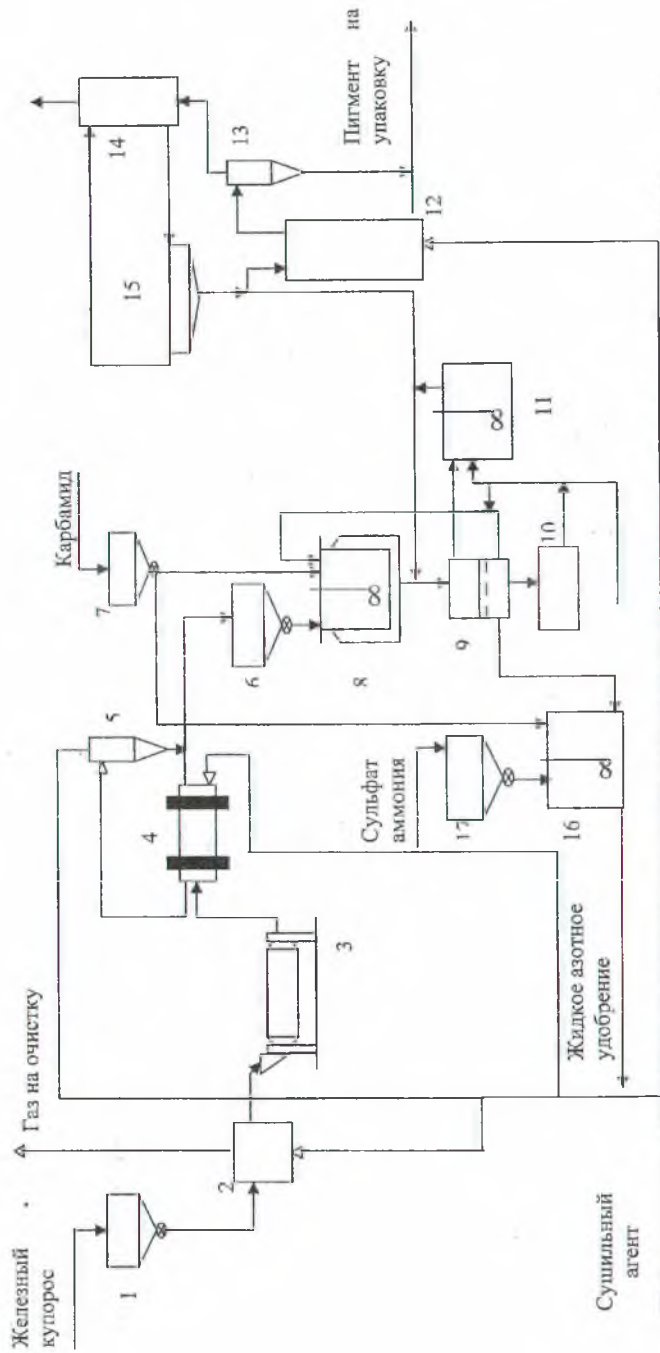


Рис. 5. Технологическая схема производства высокодисперсного оксида железа (III).

1 – бункер железного купороса; 2 – вакуум-сушилка; 3 – шаровая мельница; 4 – вращающаяся барабанная сушилка; 5, 13 – циклоны; 6 – бункер основного сульфата железа (III); 7 – бункер карбамида; 8 – реактор-кристаллизатор; 9 – друк-фильтр; 10 – сборник промывных вод; 11 – репульсатор; 12 – сушилка распылительная; 14 – мокрый скруббер; 15 – отстойник; 16 – смеситель; 17 – бункер сульфата аммония.

Таблица 4

Состав и свойства продуктов гидролиза  $\text{FeOH}\text{SO}_4$ , полученных в опытно-промышленных условиях

Режим перемешивания	Содержание в твердой фазе, %			Содержание в жидкой фазе, %		Укрывистость, $\text{г/м}^2$	Маслоемкость, $\text{г/100г}$
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$(\text{NH}_2)_2\text{SO}_4$		
Непрер.	95,1	1,6	3,7	4,3	22,5	4,2	20
Период.	94,9	1,8	3,6	4,8	21,5	4,5	21

*Получение жидких азотных удобрений.* Как было показано выше, образующийся побочный продукт является раствором сульфата аммония и карбамида, что предопределяет целесообразность его использования для производства жидких удобрений. Для приготовления жидких азотных удобрений на основе побочного продукта руководствовались ТУ РБ 00203837-056-94, согласно которым в удобрениях массовая доля сульфата аммония и карбамида должна быть не менее 20 и 35 % соответственно. Для получения 1 т жидких азотных удобрений, соответствующих требованиям указанных ТУ, необходимо 324,2 кг карбамида и 71,7 кг сульфата аммония на 604,1 кг побочного продукта. Кристаллизация твердой фазы в приготовленных удобрениях происходит при  $0^\circ\text{C}$ . Побочный продукт – раствор сульфата аммония и карбамида может являться основой и для производства других видов жидких удобрений, в частности, комплексных.

Исходя из анализа результатов лабораторных и опытно-промышленных исследований процесса переработки сульфата железа (II) на оксид железа (III), определены расходные коэффициенты и разработана технологическая схема (рис. 5). Разработанная технология исключает образование сточных вод и твердых отходов. Для аппаратурного оформления технологических стадий рекомендовано стандартное оборудование, широко применяющееся в химической промышленности.

Технико-экономическая оценка способа производства оксида железа (III) показала, что его себестоимость составляет 851,6 тыс. руб за тонну продукта, а цена с учетом прибыли в размере 24 %, налога на добавленную стоимость (18 %) и других налогов – 1300 тыс. руб. В настоящее время красные железоксидные пигменты на основе оксида железа (III) в зависимости от их качества в РБ реализуются по цене 1,7-4,4 млн. руб/т. Следовательно экономический эффект от реализации продукта, с учетом его качества составит 1,75 млн. руб/т.

Переработка побочного продукта на жидкие азотные или комплексные удобрения позволит получить дополнительный экономический эффект в размере 225 тыс. руб./ т.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлены особенности и условия превращений, протекающих по схеме  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{FeOH}\text{SO}_4 \Rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Показано, что основной сульфат железа (III), состава  $\text{FeOH}\text{SO}_4$ , образуется при 250-260 °С в результате окислительной дегидратации  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Выяснено влияние свободной серной кислоты, содержащейся в техническом сульфате железа (II), на степень и скорость окислительной дегидратации  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  /1-5, 8, 14/.

2. Степень и скорость гидролитических превращений основного сульфата железа (III) в системах  $\text{FeOH}\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{FeOH}\text{SO}_4\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$  определяется соотношениями  $\text{FeOH}\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeOH}\text{SO}_4 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , температурой и значением pH среды. Максимальная степень гидролиза, равная 99,5-99,7 % достигается в системе  $\text{FeOH}\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}$  при температурах 180-200 °С. При термическом гидролизе  $\text{FeOH}\text{SO}_4$  формирование фазы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , наблюдается при температурах 140 °С и выше, в то время как гидролитические превращения в системе  $\text{FeOH}\text{SO}_4\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$  приводят к образованию  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  уже при 97 °С. Основной вклад в общую продолжительность процесса получения  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  путем гидролиза основного сульфата железа (III), независимо от условий, вносит процесс формирования зародышей фазы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , который составляет 6-15 часов. Показана роль карбамида в процессе термощелочного гидролиза основного сульфата железа (III) и кристаллизации оксида железа (III) в системе  $\text{FeOH}\text{SO}_4\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$  при 97-98 °С /1, 10-12/.

3. Промежуточными продуктами гидролиза  $\text{FeOH}\text{SO}_4$ , как при термическом, так и при термощелочном гидролизе, являются метастабильные основные сульфаты железа состава  $\text{Fe}(\text{OH})_{3-2x}(\text{SO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , содержащие не только OH-группы, но и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Продуктом термического гидролиза основного сульфата железа (III) является  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , в то время как при термощелочном гидролизе, кроме  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , возможно образование гетита и рентгеноаморфного гидроксида железа (III). Установлен оптимальный режим, при котором происходит образование и формирование преимущественно фазы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Продукт при этом имеет состав:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 95 \%$ ,  $\text{SO}_3 - 1,2 \%$ ,  $\text{H}_2\text{O} - 2,8 \%$ . Частицы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , полученные термическим гидролизом, имеют столбчатую форму и близкое к моподисперсному распределение частиц по размерам. Средний размер частиц составляет 0,8 мкм. При термощелочном гидролизе основного сульфата железа (III) образуются кристаллы с формой, близкой к сферической и средним размером 0,5 мкм /1-7/.

4. Цветовые, малярно-технические показатели продуктов гидролиза  $\text{FeOH}\text{SO}_4$ , содержащих  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  свыше 95 %, находятся на уровне показателей красных железистых пигментов, выпускаемых фирмой BAYER /1, 11, 15/.



5. Разработана ресурсо- и энергосберегающая технологическая схема получения высокодисперсного оксида железа (III) как красного железоксидного пигмента, а также жидкого азотного удобрения на основе побочного продукта, представляющего собой водный раствор сульфата аммония и карбамида. В процессе опытно-промышленных испытаний наработаны опытные партии основного сульфата железа (III) и оксида железа (III). Нароботаны опытные образцы лакокрасочных, строительных материалов на основе полученных железоксидных пигментов и показано, что они идентичны материалам на основе импортных красных пигментов /9-10, 13/.
6. Техничко-экономическая оценка процесса переработки железного купороса на высокодисперсный оксид железа как пигмент и жидкое азотное удобрение показала экономическую целесообразность организации данного производства в Республике Беларусь. Ориентировочный экономический эффект составляет 1750 тыс. руб на 1 т выпускаемого продукта /10, 13/.

### СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Получение высокодисперсного  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и композиционных пигментов на его основе / Ещенко Л.С., Салоников В.А. // Наука и инновации. - №3. - 2004. - С. 6-23.
2. Особенности получения  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  путем термического гидролиза основного сульфата железа(III) / Ещенко Л.С., Салоников В.А. // Журнал прикладной химии. - 2004. - Т. 77. - Вып. 9. - С. 1416-1420.
3. Ещенко Л.С., Салоников В.А. Гидролиз основного сульфата железа(III) в гидротермальных условиях // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім навук. - 2004.- № 3. - С. 297-302.
4. Гидротермальный синтез  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Ещенко Л.С., Кордигов В.Д., Салоников В.А. / Новые технологии рециклинга вторичных ресурсов: Материалы международной научно-технической конференции, Минск.-2001 - С.111-113.
5. Получение оранжево-красного железосодержащего пигмента / В.А. Салоников, Л.С. Ещенко // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: Тезисы докл. 5-й Международной научно-технической конференции, Гродно, 25-26 июня 2002.- Гродно, 2002.- С. 131-132.
6. Ещенко Л.С., Кордигов В.Д., Салоников В.А. Основные пути получения модифицированных железосодержащих пигментов и пигментов наполнителей различного функционального назначения. / Белорусско-польский научно-практический семинар: Тезисы докладов, Брест, 9-11 октября - 2002. - С. 195.
7. Разработка гидротермального процесса получения железосодержащих пигментов на основе алюмосиликатной матрицы / Л.С. Ещенко, В.А. Салоников, Е.В. Холод // Новые технологии в химической промышленности: Материалы Международной научно-технической конференции, Минск, 20-22 ноября 2002.- С 27-29.

8. Л.С. Ещенко, В.А. Салоников. Особенности термогидролитического синтеза высокодисперсного  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и композиционных пигментов на его основе. / XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл., Казань, 21 – 26 сентября 2003 г. / ИОФХ КазНЦ РАН. – Казань, 2003. – Том 2. С. 232.
9. 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.
10. Гидролитическое превращение основного сульфата железа в присутствии карбамида / Салоников В.А., Ещенко Л.С., Холод Е.В. // Труды БГТУ. Сер. химии и технологии неорган. в-в. - 2004. - Вып. XII. С.61-65.
11. Ещенко Л.С., Салоников В.А. Разработка безотходной технологии красных железооксидных пигментов // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: Материалы международной научно-технической конференции, Минск, 20-22 ноября 2003.- С. 61-66.
12. Салоников В.А., Ещенко Л.С., Холод Е.В. Гидролиз основного сульфата железа (III) как метод синтеза высокодисперсного  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  / Химия твердого тела и современные нано- и микротехнологии: IV Материалы международной научно-технической конференции, Кисловодск, 19 – 24 сентября 2004 г. – С.398-399.
13. В.А. Салоников, Л.С. Ещенко. Особенности переработки технического железного купороса на пигментный оксид железа (III) // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: Материалы международной научно-технической конференции, Минск, 24-26 ноября – 2004. - С. 235-238.
14. Положительное решение на заявку № а20020527, МПК<sup>7</sup> С 09 С 1/24. Способ получения оранжево-красного железосодержащего пигмента / Ещенко Л.С., Кордииков В.Д., Салоников В.А.– Заявл. 31. 08. 2002 // Афіцыйны бюлетэнь / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 2002. № 4. – С. 47.
15. Заявка № а20030223, МПК<sup>7</sup> С 09 С 1/24. Способ получения красного железооксидного пигмента / Салоников В.А., Ещенко Л.С., Кордииков В.Д. – Заявл. 15.07.2003 // Афіцыйны бюлетэнь / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 2003. – № 4. – С. 36-37.

## РЭЗІЮМЭ

Салонікаў Уладзімір Анатольевіч

АТРЫМАННЕ ВЫСОКАДЫСПЕРСНАГА АКСІДУ ЖАЛЕЗА (III)  
НІЗКАТЭМПЕРАТУРНЫМ СПАСАБАМ

ВЫСОКАДЫСПЕРСНЫ АКСІД ЖЕЛЕЗА (III), ДОСЛЕД, ГІДРАТЭРМАЛЬНЫ СІНТЭЗ, ЧЫРВОНЫ ЖАЛЕЗААКСІДНЫ ПІГМЕНТ, АСНОЎНЫ СУЛЬФАТ ЖЕЛЕЗА (III), ЖАЛЕЗНЫ КУПАРВАС, ГІДРОЛІЗ, КРЫШТАЛІЗАЦЫЯ, ПРАМЫЎКА, ТЭХНАЛАГІЧНАЯ СХЕМА

Аб'ект даследавання – хіміка-тэхналагічны працэс атрымання высокадысперснага аксіду жалеза (III) як жалезааксіднага пігменту метадам гідролізу  $\text{FeOH}\text{SO}_4$ .

Мэта работы – распрацоўка працэсу атрымання высокадысперснага аксіду жалеза (III) з комплексам зададзеных колеравых і малярна-тэхнічных паказчыкаў нізкатэмпэратурным спосабам.

Даследаваны працэсы гідралітычных ператварэнняў асноўнага сульфату жалеза ў сістэмах  $\text{FeOH}\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  і  $\text{FeOH}\text{SO}_4\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ . Вызначаны ўплыў тэмпературы і саставу сумесі на хуткасць і ступень гідролізу асноўнага сульфату жалеза (III), крышталізацыі аксіду жалеза (III) у сістэмах  $\text{FeOH}\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  і  $\text{FeOH}\text{SO}_4\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ . Высветлена залежнасць колеравых і малярна-тэхнічных характарыстык прадуктаў гідролізу асноўнага сульфату жалеза (III), атрыманых у розных умовах.

У выніку правядзення прамысловых выпрабаванняў напрацаваны даследныя партыі асноўнага сульфату жалеза (III) і высокадысперснага аксіду жалеза (III). Абгрунтаваны тэхналагічны рэжым і распрацавана тэхналагічная схема перапрацоўкі жалезнага купарвасу на высокадысперсны аксід жалеза (III) як чырвоны жалезааксідны пігмент. Выраблены воштыныя партыі лакафарбавых і будаўнічых матэрыялаў на аснове высокадысперснага аксіду жалеза (III), якія па асноўных тэхнічных якасцях не саступаюць прадуктам, атрыманым з выкарыстаннем лепшых аналагаў, у прыватнасці пігментаў фірмы BAYER.

## РЕЗЮМЕ

Салоников Владимир Анатольевич

**ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО  
ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ  
СПОСОБОМ**

ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЙ ОКСИД ЖЕЛЕЗА (III), ИССЛЕДОВАНИЕ, ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ, КРАСНЫЙ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫЙ ПИГМЕНТ, ОСНОВНОЙ СУЛЬФАТ ЖЕЛЕЗА (III), ЖЕЛЕЗНЫЙ КУПОРОС, ГИДРОЛИЗ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, ПРОМЫВКА, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА

Объект исследования – химико-технологический процесс получения высокодисперсного оксида железа (III) как железоксидного пигмента методом гидролиза  $\text{FeOHSO}_4$ .

Цель работы – разработка процесса получения высокодисперсного оксида железа (III) с комплексом заданных цветовых и малярно-технических показателей низкотемпературным способом.

Изучен процесс гидролитических превращений основного сульфата железа (III) в системах  $\text{FeOHSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{FeOHSO}_4\text{-CO(NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ . Установлено влияние температуры, состава исходной смеси на скорость и степень гидролиза  $\text{FeOHSO}_4$ , фазовый и дисперсный состав продуктов. Исследовано влияние Fe (II) на процесс кристаллизации оксида железа (III) в системе  $\text{FeOHSO}_4\text{-CO(NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ . Установлено влияние состава продуктов гидролиза, полученных при различных условиях в системах  $\text{FeOHSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{FeOHSO}_4\text{-H}_2\text{O-CO(NH}_2)_2$  на их цветовые и малярно-технические характеристики.

В результате проведения опытно-промышленных испытаний наработаны опытные партии основного сульфата железа (III) и высокодисперсного оксида железа (III). Обоснован технологический режим и разработана технологическая схема переработки железного купороса на высокодисперсный оксид железа (III) как красный железоксидный пигмент. Изготовлены опытные образцы лакокрасочных и строительных материалов на основе высокодисперсного оксида железа (III), которые по основным техническим свойствам не уступают продуктам, полученным с использованием лучших аналогов, в частности, пигментов фирмы BAYER.

## THE SUMMARY

Salonikov Vladimir Anatoljevich

### THE RECEPTION OF THE HIGH-DISPERSED IRON OXIDE (III) BY THE LOW TEMPERATURE WAY

HIGH-DISPERSED IRON OXIDE (III), RESEARCH, HYDROTHERMAL SYNTHESIS, RED IRON OXIDE (III) PIGMENT, BASIC IRON SULPHATE (III), IRON VITRIOL, HYDROLYSIS, CRYSTALLIZATION, WASHING, TECHNOLOGICAL SCHEME

The object of the research is the chemical-technological process of reception high-dispersed iron oxide (III) as a red iron oxide (III) pigment.

The purpose of the work is the development of the process of the reception high-dispersed iron oxide (III) with a complex of the given colour and technical figures by the low temperature way.

The process of hydrolytic transformations basic iron sulphate (III) in systems  $\text{FeOHSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  and  $\text{FeOHSO}_4\text{-H}_2\text{O-CO(NH}_2)_2$  was investigated. The influence of the temperature, the structure of an initial mix on speed and degree of the hydrolyses of  $\text{FeOHSO}_4$ , phase and dispersed composition of products were established. The influence Fe (II) on the process of the iron oxide (III) crystallization in the system  $\text{FeOHSO}_4\text{-CO(NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$  was investigated. The influence of the composition of the hydrolyse products, received in various conditions in systems  $\text{FeOHSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  and  $\text{FeOHSO}_4\text{-H}_2\text{O-CO(NH}_2)_2$  on their colour and technical characteristics was established.

In the result of the realization of the trial tests the experimental batches of the basic iron sulphate (III) and high-dispersed iron oxide (III) were made. The technological mode was made and the technological scheme of transformation iron vitriol into the high-dispersed iron oxide (III) as a red iron oxide (III) pigment was developed. The experimental samples of the paint and building materials were made on a basis high-dispersed iron oxide (III) that on the basic technical properties did not concede to products received with using of the best analogues, in a particular, pigments of the firm BAYER.

**Салоников Владимир Анатольевич**

**ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО  
ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ  
СПОСОБОМ**

Подписано в печать 05.05.2005. Формат 60x84 1/16.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,3. Уч.-изд. л. 1,3.

Тираж 85 экз. Заказ 284.

Учреждение образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220050, Минск, Свердлова, 13а.  
ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220050, Минск, Свердлова, 13.  
ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.