

Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-технологічний університет»

ВАСИЛЕНКО І.А., ПІВОВАРОВ О.А.

ЗАЛІЗООКСИДНІ ПІГМЕНТИ

**Синтез, модифікування, використання
у різних галузях науки і техніки**

Дніпропетровськ
Акцент ПП
2016

ББК 34.663.319□9
УДК 661.8-11
В19

*Рекомендовано до друку Вченою радою ДВНЗ УДХТУ
Протокол № 8 від 22 жовтня 2015 р.*

Рецензенти:

1. **Верещак Віктор Григорович** – д.т.н., проф., професор кафедри технології неорганічних речовин та екології ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет».

2. **Волошин Микола Дмитрович** – д.т.н., проф., завідувач кафедри хімічної технології неорганічних речовин Дніпродзержинського державного технічного університету.

3. **Лялюк Віталій Павлович** – д.т.н., професор, завідувач кафедри металургійних технологій Криворізького металургійного інституту ДВНЗ «Криворізький національний університет»

Автори:

кандидат технічних наук, доцент кафедри технології неорганічних речовин та екології ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» **Василенко Інна Анатоліївна;**

доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технології неорганічних речовин та екології ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» **Піваров Олександр Андрійович;**

Василенко І.А., Піваров О.А.

В19 Залізооксидні пігменти. Синтез, модифікування, використання у різних галузях науки і техніки: Монографія / Василенко І.А., Піваров О.А. – Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2016. – с. 217

ISBN 978-966-921-059-3

Монографія присвячена удосконаленню технології одержання модифікованих залізооксидних пігментів та дослідженням, щодо їх широкого використання у різних галузях науки і техніки. Надані результати досліджень можуть бути використані у науково-дослідній роботі студентів, аспірантів та наукових співробітників.

ББК 34.663.319□9
УДК 661.8-11

ПЕРЕДМОВА

Хімія постійно розвивається як наука, і не тільки у теоретичному аспекті. На сучасному рівні розвитку людства хімічні відкриття мають велике практичне значення у самих різних сферах діяльності. Саме тому інновації у хімічній галузі часто виступають не ізольовано, а співвідносяться з іншими науками, іншими галузями знань та практичними сферами: фізикою, біологією, екологією, утилізацією відходів, альтернативною енергетикою. У цих галузях відкриття реалізуються та отримують своє практичне застосування.

Монографія присвячена удосконаленню технології одержання пігментів – речовин, що надають кольору різним матеріалам та поверхням. Однак роль багатьох пігментів цим не обмежується. Пігментні окиси металів успішно використовують у інших галузях науки і техніки, наприклад, як каталізatori, компоненти кераміки, носії аналогової і цифрової інформації на магнітних стрічках, поліруючі засоби для сталі та скла, при термічному зварюванні сталевих конструкцій, виготовленні активної маси залізо-нікелевих акумуляторів, виробництві пластмас, ламінованого паперу, гумових виробів і косметичних засобів.

У першій частині монографії наведена класифікація пігментів, основні їх властивості та галузі застосування. Розглянуто загальні закономірності утворення дисперсних систем. На основі чисельних досліджень описано нові підходи до створення ефективних технологій одержання пігментних окисів заліза. Наведено результати досліджень, спрямованих на розроблення теоретичних основ і нового технологічного процесу виробництва високодисперсних окисів заліза. Обґрунтовано основні стадії синтезу і розроблено технологічні режими виробництва жовтого і червоного залізооксидного пігменту.

У другій частині монографії розглянуто питання покращення властивостей пігментів шляхом їх модифікування. Детально розглянуто взаємодію гідроокисів заліза з карбамідоформальдегідними і меламіноформальдегідними полімерами. На основі представлених наукових досліджень розроблено технологічні схеми виробництва модифікованих пігментів жовтого, червоного і чорного кольору. Детально вивчено їх основні властивості та описано використання пігментних окисів заліза у різних галузях промисловості.

Надані результати досліджень можуть бути використані у науково дослідній роботі студентів, аспірантів та наукових співробітників.

ЗМІСТ

ВСТУП	6
РОЗДІЛ I. ПІГМЕНТИ. ЗАКОНОМІРНОСТІ УТВОРЕННЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ	9
1.1. Класифікація пігментів та галузі їх застосування	11
1.2. Основні властивості пігментів	17
1.3. Склад і природа поверхні неорганічних пігментів	23
1.3.1. Модифікування поверхні пігментів	27
1.4. Методи синтезу і осадження високодисперсних осадів	29
1.4.1. Методи синтезу пігментів	39
1.5. Фізико-хімічні основи одержання твердої фази	43
1.5.1. Термодинаміка і кінетика утворення нової фази	45
1.5.2. Вплив температури на швидкість хімічної реакції	53
1.6. Фізико-хімічні основи осадження окисів і гідроокисів заліза(III) у розчинах	57
1.6.1. Старіння (визрівання) кристалічних осадів	65
РОЗДІЛ II. ОКИСИ І ГІДРООКИСИ ЗАЛІЗА	69
2.1. Промислові методи одержання залізооксидних пігментів	70
2.1.1. Порівняльна характеристика методів одержання жовтих залізооксидних пігментів	72
2.1.2. Методи одержання червоних залізооксидних пігментів	78
2.1.3. Одержання чорного і коричневого залізооксидних пігментів	80
2.1.4. Розробка нових технологій синтезу залізооксидних пігментів	82
2.2. Одержання затравних кристалів гідроокиси заліза	84
2.2.1. Аналіз системи Fe–O–H–S в умовах гідролізу солей заліза	85
2.2.2. Дослідження процесу осадження затравних кристалів гідроокису заліза	88
2.2.3. Дисперсний аналіз твердої фази	97
2.3. Зростання пігментних часток у присутності лужного агенту	102
2.3.1. Кінетика осадження гідроокису заліза(III) у присутності карбаміду	104
2.3.2. Модель розрахунку процесу утворення твердої фази	111
2.4. Оброблення осаду гідроокису заліза(III) та утилізація утворених відходів	118

2.5. Дослідження властивостей та галузі застосування одержаного гідроокису заліза(II)	124
2.6. Утилізація відпрацьованих травильних розчинів	128

РОЗДІЛ III. МОДИФІКУВАННЯ ОКИСІВ ЗАЛІЗА ОРГАНІЧНИМИ РЕЧОВИНАМИ

3.1. Фізико-хімічні основи одержання полімерів	137
3.2. Дослідження процесу співосадження гідроокисів заліза з полімерами	141
3.2.1. Кінетика одержання полімерних порошків у кислому середовищі	141
3.2.2. Дослідження продуктів поліконденсації карбаміду і формальдегіду у кислому середовищі	148
3.2.3. Жовтий залізооксидний пігмент, модифікований карбамідоформальдегідними полімерами	152
3.2.4. Жовтий залізооксидний пігмент, модифікований мелаїноформальдегідними полімерами	158
3.2.5. Чорний залізооксидний пігмент, модифікований карбамідоформальдегідними полімерами	162
3.3. Дослідження основних властивостей модифікованих пігментів	164
3.4. Виробництво модифікованих залізооксидних пігментів з відпрацьованих травильних розчинів	172

РОЗДІЛ IV. ВИКОРИСТАННЯ ОКИСІВ ЗАЛІЗА У РІЗНИХ ГАЛУЗЯХ НАУКИ І ТЕХНІКИ

4.1. Лакофарбова і будівельна промисловість	177
4.2. Сільське господарство	181
4.3. Косметична, харчова та фармацевтична промисловість	184

ЛІТЕРАТУРА

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЗНИК

ДОДАТКИ

ВСТУП

Пігменти – це сухі барвні речовини, органічні або неорганічні, диспергуючі у плівкоутворюючих речовинах для надання фарбам, емалям, ґрунтовкам, шпаклівкам кольору та непрозорості. Пігменти впливають на фізичні властивості покриттів – підвищують їх міцність, знижують водопроникність, поглинають ультрафіолетові промені, захищають від швидкого старіння та руйнування.

У стародавні часи використовували виключно фарби, що зустрічалися у природі у вигляді або кольорових глин (охри), або мінералів (малахіт, лазурит, аурипігмент, лазур, вапняк, легкий шпат та ін.). Пігменти, одержували із них подрібненням, просіюванням та відмулюванням.

Деякі із цих натуральних пігментів були досить дорогими або малостійкими і тому були поступово замінені штучними пігментами, які потім повністю замінили натуральні. Розвиток виробництва пігментів, як окремої галузі промисловості, почався у першій половині XVIII століття. Із натуральних пігментів зберегли своє значення до нашого часу тільки глини, пофарбовані окислами заліза, але і їх нині одержують синтетично, причому у більш чистому та більш концентрованому вигляді.

До синтетичних неорганічних пігментів відносять: білила свинцеві, цинкові, титанові, зелень свинцеву, цинкову, хромову, крон цинковий, стронцієвий, свинцевий, кіновар, кобальт, літопон сухий, марс коричневий, ярь-медянку, мумію червону, пігмент жовтий залізооксидний, редоксайд, сажу, свинцевий сурик, двоокис титану, ультрамарин синій, окис хрому, цинковий пил та ін. Їх одержують у результаті складних хімічних реакцій та технологічних процесів. Це найбільш числена група пігментів. Серед них особливе значення мають білила, які є невід'ємною частиною будь-якого неводного фарбового складу.

У другій половині XIX століття відкриті способи одержання органічних барвників. Завдяки успіхам, що були досягнуті хімією за останній час, і особливо органічним синтезом, у крупному промисловому масштабі виробляють барвники самих різних відтінків, що мають високу світлостійкість. На основі цих барвників лакофарбова і поліграфічна промисловість виробляє світлостійкі лаки.

Синтетичні органічні пігменти одержують із органічної сировини за допомогою хімічних реакцій та складних технологічних процесів. Ці пігменти представляють собою кольорові органічні сполуки у склад яких входить вуглець.

До синтетичних органічних пігментів відносять лак основний синій К, пігменти червоний, червоний концентрований, голубий фталоціаніновий,

жовтий, жовтий світлостійкий, зелений М, червоний С, оранжевий та ін., а також барвисті лаки (фарблаки) – нерозчинні у воді сполуки у вигляді осаджених і адсорбованих на неорганічному білому субстраті органічних та анілінових барвників. Субстратом служать гідрат алюмінію, баритовий концентрат, важкий шпат, каолін, білила.

Промисловість у наш час виготовляє пігменти всіх основних тонів та відтінків, які можна одержати комбінацією пігментів. Зараз пігменти використовують не тільки для задоволення естетичних потреб, але і для захисту виробів від корозії.

Одержання пігментів, як хімічних сполук певного складу, у більшості випадків не представляє труднощів. Але слід мати на увазі, що технічні властивості пігментів (відтінок, покривність, світлостійкість, інтенсивність та ін.) залежать не тільки від їх хімічного складу, але і від розмірів та форми часток пігментів. В свою чергу розміри і форма часток залежить від умов синтезу пігментів: концентрації вихідних розчинів, температури процесу, інтенсивності перемішування, температури та часу прожарювання та ін. Тому для одержання пігментів з певними технічними властивостями необхідно строго дотримуватись заданих параметрів виробництва. Навіть незначні відхилення від заданих умов часто приводять до одержання пігментів необхідного складу, але з незадовільними пігментними властивостями. Тому у виробництві пігментів слід строго дотримуватись параметрів, призначених регламентом, та постійно їх контролювати.

Одним з напрямків підвищення якості пігментів є їх модифікування шляхом спільного осадження неорганічного матеріалу з органічними речовинами.

Адсорбційне модифікування проводиться для того, щоб покращити зв'язок пігменту з полімером і тим самим зменшити тенденцію до агрегування у полімерному середовищі. Модифікування органічними речовинами особливо важливе для неорганічних пігментів, поверхня яких гідрофільна. Для гідрофобізації поверхні застосовують різні органічні кислоти, солі аліфатичних жирних і нафтових кислот, ефіри, аміни, органосилоксани, алкіларилсульфонати та ін.

Інколи проводять двохстадійне модифікування, наприклад, спочатку обробку гідроокисом алюмінію або кремнію з метою зниження фотоактивності, збільшення поверхні та ін., а потім – поверхнево активними речовинами (ПАР) для придання гідрофобних властивостей.

Способи нанесення полімерів на поверхню пігменту ще не знайшли практичного застосування. Існують методи одержання пігментів у

полімерній оболонці, наприклад, шляхом суспензійної полімеризації мономерів у присутності пігменту у середовищі органічної рідини.

Аналіз літератури показав, що напрям модифікування пігментів інтенсивно розвивається, але у наш час, у значній мірі, знаходиться на стадії науково-дослідних розробок. Це пояснюється тим, що будь-який спосіб модифікування визиває зміну багатьох властивостей пігментів, причому інколи покращення диспергованості супроводжується появою небажаних побічних явищ. У зв'язку з цим при модифікуванні пігментів необхідно проводити комплексне вивчення оптичних, технічних та експлуатаційних властивостей пігментів. У ідеальному випадку одночасно з підвищенням диспергованості пігментів повинні бути покращені його технологічні властивості.

Однак роль багатьох пігментів не обмежується лише наданням кольору і непрозорості різним матеріалам та поверхням. Пігментні окиси металів успішно використовують у інших галузях науки і техніки, наприклад, як каталізатори, компоненти кераміки, носії аналогової і цифрової інформації на магнітних стрічках, поліруючий засіб для сталі та скла, при термічному зварюванні сталевих конструкцій, виготовленні активної маси залізо-нікелевих акумуляторів, виробництві пластмас, ламінуючого паперу, гумових виробів і косметичних засобів. Але ще однією цікавою галуззю застосування пігментних окисів металів є сільське господарство – одне з найбільш перспективних напрямів для розвитку економіки країни. Фахівцями у галузі сільського господарства виявлена можливість застосування пігментних окисів заліза у якості складових антибактеріальних сумішей, у яких ультра/нано дисперсні частки окисів металів розкривають антибактеріальні та антивірусні властивості. Дана сфера використання пігментних окисів заліза є новою та перспективною, особливо в умовах нарощування потужностей сільського господарства країни та світу.

Залізовмісні пігменти широко застосовуються у косметичній промисловості завдяки своїм гіпоалергенним властивостям та здатності регулювати вологість шкіри і вирівнювати тон шкіри.

Тому в монографії розглянуто актуальні питання удосконалення існуючих технологій виробництва залізооксидних пігментів і покращення їх властивостей за рахунок модифікування полімерами. Описано можливі галузі використання пігментних окисів заліза.

РОЗДІЛ I

ПІГМЕНТИ. ЗАКОНОМІРНОСТІ УТВОРЕННЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Пігмент (від лат. pigmentum – фарба) – компонент композиційних матеріалів, що надає непрозорість, колір, протикорозійні та інші властивості. У технології лакофарбових матеріалів пігментами називають високодисперсні неорганічні або органічні, нерозчинні у дисперсійному середовищі речовини, які здатні створювати з плівкоутворювачами захисні, декоративні або декоративно-захисні покриття.

Забарвлення пігментів виникає завдяки вибіркового поглинанню кристалічною решіткою пігменту хвиль тієї чи іншої довжини. В результаті пігмент здається забарвленим в колір, який доповнює поглинений. Речовини, наявність яких обумовлює забарвлення пігментів, називають хромофорами («носіями кольору»). Найбільш поширені *неорганічні пігменти* представлені у табл. 1.1.

До найбільш поширених *органічних пігментів* відносять:

1. Фталоціанінові пігменти – пігменти на основі фталоціаніну і його метало-комплексів (Cu, Ni, Co).

Найбільше поширення одержав фталоціанін міді (рис. 1.1).

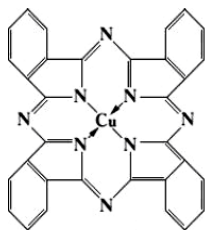


Рисунок 1.1 –
Фталоціанін міді
(фталоціанінові
пігменти)

Залежно від способу одержання фталоціаніну міді та наступної обробки одержують пігменти різного відтінку і властивостей:

а) блакитний фталоціаніновий: α -модифікації червоного і зеленого відтінку, β -модифікації зеленого відтінку;

б) зелений фталоціаніновий. Хлорування фталоціаніну міді хлором приводить до утворення зеленого пігменту, бромовання – зеленого пігменту з жовтим відтінком. Яскраво-зелений пігмент має тільки β -форму. Відрізняється винятково високою стійкістю до будь-яких зовнішніх впливів, але має меншу барвну здатність, ніж блакитний.

2. Азопігменти – найбільш численна група органічних пігментів. Основою цієї групи є хромофорна азо-група $-N=N-$, пов'язана з ароматичними або гетероциклічними радикалами (рис. 1.2).

Залежно від складу, будови і наявності інших хромофорних і аутохромних груп у молекулах азопігментів їх колір змінюється у широких

межах від жовтого до червоно-фіолетового. Вони відрізняються великою яскравістю тонів і високою барвною здатністю.

Таблиця 1.1 – Найбільш поширені неорганічні пігменти

Колір	Декоративно-захисні пігменти	Протикорозійні пігменти	Цільового призначення*
Білі	Двоокис титану (рутил, анатаз), цинкові білила, літопон	Свинцеві білила, фосфат цинку	Типографські білила, сульфід і алюмінат цинку, титанати, борат барію (Б)
Чорні	Технічний вуглець (сажі, черні), змішаний окис заліза(II, III)	–	Титанати (Т, Х)
Сірі	Алюмінієва пудра	Цинковий пил, свинцевий порошок, залізна слюдка	–
Жовті	Свинцевий крон лимонний, жовтий, свинцевий крон малярний, жовтий залізкоксидний, природна та синтетична охра	Стронцієвий і цинковий крон, ціанамід свинцю, ґрунтовочний, силікохромат свинцю, барневокалієвий крон	Титанати (Т, Х), кадмопон (Т, Х), сульфід кадмію (Т, Х)
Червоні	Залізооксидні природні (сурик, мумія) і синтетичні, свинцево-молібденовий крон	Свинцевий сурик, ферит цинку, ферит кальцію	Окис міді (Б), сульфід-селенід кадмію (Х)
Оранжеві	–	Свинцевий крон	–
Сині	Залізна лазур, ультрамарин	–	Алюмінат кобальту
Зелені	Окис хрому, ізумрудна зелень, зелені змішані (жовті + сині)	Фосфат хрому	Титанат хрому (Т, Х), хроміт кобальту (Т, Х), окиси змішані (Т, Х)

* прийняті позначення пігментів: Т – термостійкі; Х – для художніх фарб; Б – бактеріцидні.

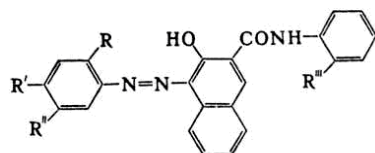
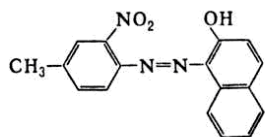


Рисунок 1.2 – Азопігменти

Азопігменти можна розділити на три групи:

а) на основі β -нафтолу (колір – від оранжевого до червоного, відтінок залежить від процесу синтезу і дисперсності);

б) на основі азотолів (відрізняються більш синім відтінком; вони пофарбовані у червоний, темно-червоний, рубіновий і бордовий колір);

в) на основі кетонів (пофарбовані у різні відтінки жовтого і жовтогарячого кольору) [1–4].

1.1. Класифікація пігментів та галузі їх застосування

У першу чергу пігменти поділяють на органічні та неорганічні, природні та синтетичні, що було наглядно проілюстровано у табл. 1.1 та на рис. 1.1–1.2. Але класифікація пігментів дещо ширша:

1. *За кольором та хімічним складом:*

а) ахроматичні:

- білі (цинкові білила, двоокис титану, літопон, свинцеві білила);
- чорні (сажа, чорний окис заліза);
- сірі (цинковий пил, алюмінієва пудра);

б) хроматичні:

- ті, що мають власний колірний тон у довгохвильовій області видимого спектру (жовті, оранжеві, червоні і коричневі);
- ті, що мають власний колірний тон у короткохвильовій області видимого спектру (зелені, сині, фіолетові);

2. *За значенням спеціальних пігментних властивостей:*

а) пігменти-фарбуючі речовини;

б) пігменти-наповнювачі, до них, як правило, відносять неорганічні ахроматичні порошки, що мають низькі пігментні властивості (колірні характеристики, покривність) та застосовуються лише у комбінаціях з хроматичними або ахроматичними пігментами для здешевлення композиції та покращення фізико-механічних показників;

3. *За призначенням:*

а) пігменти загального призначення;

б) пігменти для протикорозійних лакофарбових матеріалів;

в) пігменти спеціального цільового призначення для надання виробам спеціальних властивостей;

4) пігменти для художніх фарб;

4. *За впливом на корозійні процеси:*

а) антикорозійні (цинк, борат, фосфат і тетраоксихромат цинку, хромат стронцію, фосфат хрому);

б) корозійно-нейтральні (окиси заліза, хромати свинцю);

в) стимулятори (графіт, сажа).

Пігменти мають широке коло використання:

1. *У виробництві рідких (водоємільсійних і органорозчинних) та порошкоподібних фарб.* Пігменти мають відмінну фарбуючу здатність, тому їх додають у декоративні фарби для одержання різних відтінків усієї гами кольорів, а завдяки захисним властивостям залізооксидні і антикорозійні пігменти застосовують при виробництві фарб для захисту поверхні.

2. *У виробництві полімерних матеріалів* застосовуються два види фарбування – поверхневе та у масі. Поверхневе фарбування широко використовується, якщо є потреба зміни натурального кольору пластмаси або кольору, у який вона була пофарбована при виготовленні. Поверхневе фарбування проводиться як неорганічними, так і органічними пігментами, які повинні відповідати ряду вимог, особливо не токсичності. Фарбування у масі являє собою процес змішування розплаву полімеру і пігменту, у результаті якого відбувається подрібнення часток пігменту, розподіл їх у масі полімеру та досягається однорідний склад композиції. Фарбування у масі також здійснюється органічними і неорганічними пігментами. Органічні пігменти мають більш широку гаму відтінків з більшою барвною здатністю, однак поступаються по термо-, світло-, атмосферостійкістю та міграційною стійкістю. Ці властивості в багатьох випадках є визначальними при виборі пігменту.

3. *У будівельних матеріалах.* Пігменти використовують для фарбування тротуарної плитки, цементної та полімер-піщаної черепиці, дорожньо-мостильних, покрівельних та облицювальних матеріалів. Різнобарвний бетон може бути отриманий шляхом фарбування поверхні після затвердіння або безпосереднім розмішуванням пігментів у розчині. Пігменти, що використовуються для фарбування бетону і полімер-піщаних виробів, повинні бути стійкими у лужному середовищі, до впливу світла і природних умов, нерозчинні у воді, і легко розсіюватися між дрібнодисперсними частками цементу. Синтетичні окиси заліза відповідають усім цим вимогам та є самими поширеними при одержанні жовтого, червоного, зеленого (при змішуванні жовтого з синім),

коричневого і чорного кольорів. Рекомендовані значення для концентрації окисів заліза – від 1% до 5% від кількості цементу, що використовується. При значеннях, що перевищують 5%, досягається пігментна насиченість, тобто колір не буде змінюватись.

4. *У виробництві скла та кераміки.* Застосування пігментів у фарбуванні керамічних виробів вирішує багато проблем використання чистих окисів металів, які можуть змінювати колір глазурованого покриття або випаровуватися. Використовуються два способи фарбування кераміки пігментами – пряме (підмішування пігменту) та поверхнєве фарбування. Концентрація пігменту у керамічній глині досягає 10–15% і може коливатись залежно від бажаного відтінку. Якщо пігмент використовується для фарбування внутрішніх поверхонь, які контактують із їжею (наприклад, посуду), необхідно обрати прозору нетоксичну глазур для покриття. Звичайно пігменти, призначені для посуду та кераміки загалом, тестуються на предмет безпеки вживання в їжу. При використанні пігментів для фарбування скла основним критерієм вибору є їх термостійкість, у той час як стійкість до кислот і лугів менш важлива.

5. *У виробництві гуми.* Гума добре фарбується, для неї використовуються неорганічні термостабільні пігменти. Якщо не потрібна стійкість до високих температур, тому можна використовувати органічні барвники. Слід зазначити, що особливо зручно застосовувати фарби у вигляді паст.

6. *У фарбуванні паперу.* Пігменти вводяться у папір для надання поверхні гладкості і поліпшення властивості вбирати друковану фарбу. Мінеральні пігменти дозволяють приховувати або змінювати колір паперу-основи і надавати їй непрозорість. Такий папір називають крейдованим (папір-основа з нанесеним на неї покривного шару білих пігментів). Іноді мінеральні речовини становлять від 70 до 90% маси поверхневого шару. До таких пігментів відносять двоокис титану TiO_2 , суміш гідроокису кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і сульфату алюмінію $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Для виробництва картографічних, афішних, декоративних, обгорткових і етикетних паперів застосовують люмінесцентні пігменти (сульфіди цинку ZnS і кадмію CdS , а також сульфід кальцію CaS і стронцію SrS).

7. *У виробництві друкарських фарб.* Для виготовлення друкарських фарб в основному використовуються органічні пігменти, що дають яскраві та чисті кольори. Для створення срібної та золотої фарб із різними відтінками застосовують металеві порошки неорганічного походження. Розмір часток пігменту не повинен перевищувати 0,1–0,5 мкм.

8. *У виробництві косметики і побутової хімії.* Усі пігменти широко використовуються у виробництві декоративної косметики, а окремі з них –

у засобах по догляду за шкірою. У цей час не існує єдиного світового переліку барвників для декоративної косметики. Для різних країн існують окремі стандарти. Виробники СНД, як правило, дотримуються європейських норм. В Україні серед виробників косметики і побутової хімії широке застосування одержали неорганічні пігменти на основі ультрамарину та флуоресцентні відбілювачі. Окиси заліза, які використовуються у виробництві косметичних засобів, є нетоксичними і вологостійкими, що подовжує зберігання вироблених товарів.

9. *У якості каталізаторів.* Окис заліза має сильну каталітичну дію, ефективний при низьких температурах та легко відновлюється.

Специфічною галуззю застосування пігментного двоокису титану, обумовлену властивістю речовини, є фотокаталізатори. Двоокис титану може бути використаний як фотокаталізатор для очищення води і повітря, дезінфекції у громадських місцях, навчальних закладах, медичних клініках (антибактеріальні покриття для стін, інструментів, меблів, протезів та імплантатів), для створення самоочисних поверхонь (стіни і вікна будинків, вікна, товари широкого вжитку), промислових і побутових установок очищення повітря, стічних і забруднених вод, очищення рідин і газів. А також перетворення сонячного світла в електроенергію; для виробництва водню і т.д. На поверхні наночасток TiO_2 (50–500 нм) під дією світла видимого діапазону за фотокаталітичним механізмом піддаються руйнації органічні забруднювачі і гине патогенна мікрофлора (рис. 1.3).

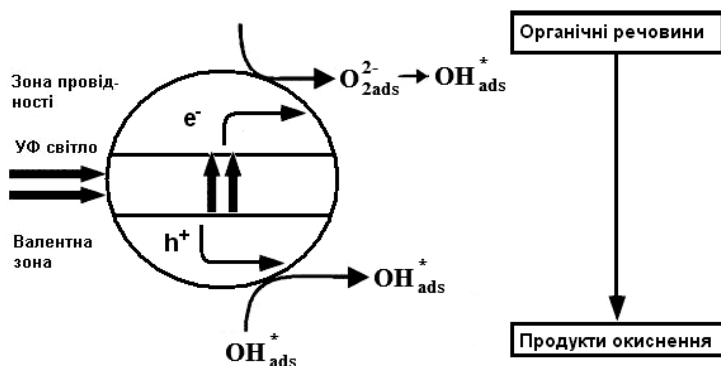


Рисунок 1.3 – Принцип дії напівпровідникового фотокаталізатора

Окремо слід відзначити, що двоокис титану чистотою 99,999% марки ОСЧ 7–5 (ТУ-6-09-01-640-84), який використовується як еталон чистоти, широко застосовується у виробництві оптично прозорого скла, волоконний

оптиці, радіоелектроніці, для п'єзокераміки, в медичній промисловості і т.д. Ця особливо чиста хімічна речовина, отримана методом термічного гідролізу.

10. У харчовій промисловості. У харчовій промисловості, згідно класифікації харчових добавок, барвники відносяться до речовин, що поліпшують колір продуктів. Барвники додаються до харчових продуктів для відновлення їх природного забарвлення, втраченого в процесі обробки або зберігання, підвищення інтенсивності природного забарвлення і забарвлення безбарвних продуктів (безалкогольних напоїв, морозива, кондитерських виробів), а також для надання продуктам привабливого вигляду та кольорового різноманіття. Барвники повинні відповідати наступним вимогам:

- бути не шкідливими у концентраціях, що застосовуються, в тому числі не містити канцерогенів і мутагенів, а також не мати яскраво вираженої біологічної активності;
- виявляти стійкість фарбування (стійкість до дії світла, окиснювачів і відновників, змін кислотного-лужного середовища, підвищення температур);
- мати високий ступінь фарбування при низьких концентраціях барвника;
- мати здатність розчинятися у воді або жирах, а також рівномірно розподілятися у масі харчових продуктів;
- не допускати маскуванню, за допомогою барвників, зміни кольору продукту, викликану його псуванням, порушенням технологічних режимів або використанням неякісної сировини.

Наприклад:

- окис кремнію застосовують: для уникнення злежування і комкування речовин (сіль, цукор, мука, приправи); як емульгатор; в якості абразивного відбілювача у зубних пастах та допоміжної речовини у лікарських препаратах;

– двоокис титану марок Kronos 1171 і Kemira AFDS допущений як харчовий барвник відповідно до Європейської інструкції 94/36/CI від 30 червня 1994. Використання двоокису титану в харчовій промисловості дуже багатогранне. Двоокис титану (E171) можна застосовувати практично в будь-яких продуктах для естетичного вигляду (у яких необхідний білий колір) у концентрації 0,1–1%;

– окиси заліза (харчова добавка E172) застосовуються як барвники для забарвлення харчових продуктів у жовті, оранжеві, червоні, коричневі і чорні кольори. У Росії вони використовуються при виробництві штучної ікри. У Європі – для фарбування кондитерських виробів (шоколаду, льодяників, тістечок).

11. Як адсорбенти. Відносно новою галуззю застосування окисів заліза є їх використання для адсорбції миш'яку з питної води. Питна вода, забруднена миш'яком, завдає значної шкоди здоров'ю споживачів. Тому багато країн встановили жорсткі обмеження вмісту миш'яку в питній воді (як правило, $< 10 \text{ мкг/дм}^3$), однак дуже часто ґрунтові води настільки сильно забруднені миш'яком та його сполуками, що їх не можна використовувати як питну воду. Окис заліза (жовтий залізооксидний пігмент) може бути застосований як адсорбент миш'яку (рис. 1.4).

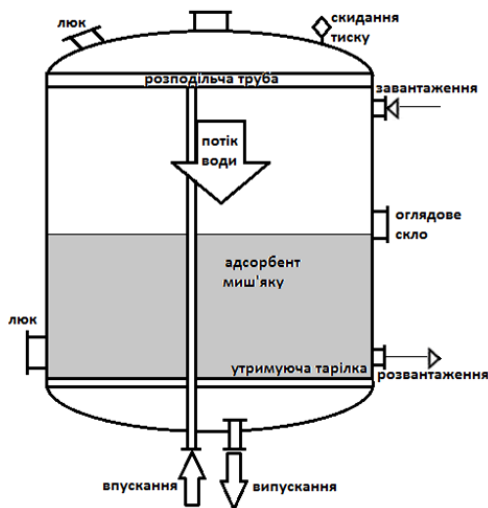


Рисунок 1.4 – Очищення води від миш'яку залізооксидними адсорбентами

Основною вимогою до залізооксидних пігментів є висока питома площа поверхні ($120\text{--}200 \text{ м}^2/\text{г}$), висока хімічна чистота і певний розмір зерна.

Найбільш поширеними галузями застосування залізооксидних пігментів є фарбування різноманітних покриттів, будівельних матеріалів і полімерів, виробництво оксидних тонерів для принтерів, каталізаторів, кераміки та ін. (табл. 1.2). Залізооксидні пігменти являють собою групу продуктів, які постійно удосконалюються у залежності від процесів виробництва і застосування, а також нараховують більше 100 років промислового випуску.

Крупними світовими компаніями з виробництва залізооксидних пігментів є такі як «Баєг» (Німеччина), «Magneox Inc.» (США), «Hardillia Chemicals Ltd.» (Індія).

Таблиця 1.2 – Застосування окисів заліза (за марками)

Марка	Колірний діапазон	Характеристика	Галузь застосування
Мікронізована серія 5000	Жовтий, червоний	Мікронізовані частки, пігмент має найбільшу дисперсність і покривність	Рекомендується для паст з високою концентрацією пігменту, фарб, полімерів, побутової хімії та косметики
Удосконалена серія 4000	Жовтий, червоний, чорний, коричневий	Має особливі реологічні властивості завдяки рівномірному розподілу часток	Полімери, фарби, будівельні матеріали, папір, гума, чорнила, художні фарби, настил та ін.
Стандартна серія 2000	Жовтий, червоний, чорний, коричневий	Оптимальний баланс між ціною та технічними характеристиками	Цемент, папір, лакофарбові матеріали, полімери, гума, настил та ін.

Вибір пігментів визначається властивостями пігменту та матеріалу, характером їх взаємодії, а також параметрами переробки і умовами експлуатації виробів. При виборі слід мати на увазі, що технічні властивості пігментів (відтінок, покривність, світлостійкість, інтенсивність та ін.) залежать не тільки від хімічного складу пігментів, але більшою мірою від розмірів і форми часток, які у свою чергу, залежать від умов одержання пігменту: концентрації та температури вихідних розчинів, інтенсивності їх перемішування, температури та ін. [5, 6–11].

1.2. Основні властивості пігментів

Загальною властивістю всіх пігментів, натуральних і штучних, є їх нерозчинність у масляних і водних в'язучих речовинах. Це тверді речовини певного кольору, з незмінними характерними фізичними і оптичними властивостями.

Зовсім інші властивості мають органічні барвники, що розчиняються у воді, спирті або маслах. Пігменти виготовляються з них способом фарбування так званого субстрату, тобто деякого нейтрального, найчастіше білого, мінерального порошку (барит, гідрат окису алюмінію, крейда, каолін або гіпс), з якими барвники міцно зв'язуються, утворюючи речовину, не розчинну у воді або маслі.

Для використання придатні тільки стійкі пігменти, які не змінюють відтінку, не бліднуть, не чорніють і які, крім того, відрізняються належною структурою, необхідною барвною та покривною здатністю.

Стійкість пігментів залежить від цілого ряду факторів, тому що вони представляють собою велику групу різnorodних сполук. Абсолютно стійкий пігмент повинен бути хімічно неактивною, стабільною речовиною, на яку не діють сильні кислоти і луги. Цим основним передумовам задовольняють лише чотири, із усіх відомих, пігменти, а саме: окис хрому, чорний мінеральний, барит і кобальт. Повітря містить кисень, активний елемент, що змінює деякі кольорові характеристики речовини. Повітря, також, містить вологу, яка каталітично сприяє цій реакції, та шкідливі сірчасті гази, що викликають почорніння свинцевих і мідних фарб, якщо ці нестійкі пігменти не захищені лаком. Світло, особливо прямі сонячні промені, викликає хімічні реакції, що проявляються в освітленні органічних барвників.

Атмосферостійкістю пігментів називають здатність протистояти дії сонячного проміння, дощу, морозу, снігу, вітру та інших атмосферних явищ не змінюючи своїх властивостей.

Хімічна стійкість пігментів обумовлює здатність пігментів не змінювати первинних властивостей і кольору під дією хімічно агресивних середовищ (розчинів і пари солей, кислот, лугів).

Лугостійкістю пігментів вважають здатність зберігати властивості і колір при контакті з лужними розчинами (цементна система). Пігменти з низькою лугостійкістю не рекомендується застосовувати у лакофарбових матеріалах, що наносяться на бетонні поверхні. Майже все природні пігменти є лугостійкими. До найбільш лугостійких штучних пігментів відносять двоокис титану, окис хрому, органічні пігменти червоний і оранжевий.

Корозійною стійкістю пігментів називають здатність пігментів у сполученні з іншими компонентами лакофарбового покриття протистояти процесу окиснення металів. За корозійною стійкістю пігменти поділяються на:

1. Інгібіторні (цинкова і алюмінієва пудра, різні хромати, свинцевий сурик і ін.) – сповільнюють або зовсім блокують процес корозії навіть при проникненні води через плівку фарби, так як вони створюють анодний захист заліза;
2. Нейтральні (окисли заліза, барит, окис кремнію) – при проникненні продуктів корозії під плівку фарби, вона підіймається, що прискорює процес окиснення металу;

3. Пігменти стимулятори (вуглець, графіт і пігменти, що містять сірчисті та сірчаноокислі сполуки, наприклад літопон).

Вплив пігментів на сполучну речовину – досить розповсюджене явище. Пігменти, що містять свинець (кремнієві білила, свинцевий сурик), прискорюють процес висихання масляної основи. Інші пігменти, наприклад кам'яновугільні барвники, сажа і кадмій, навпаки, сповільнюють висихання масел. Окисли металів, як правило, не бувають нейтральними, вони діють як слабкі луги. Цинкові і свинцеві білила реагують з вільними жирними кислотами, що містяться у маслах, з утворенням мила, яке впливає на процес отвердіння масла і його оптичні властивості.

Кристалічна структура пігментів. Пігменти можуть поділятися на кристалічні (Додаток 1) або некристалічні (аморфні) речовини. Іншими словами, атоми усередині кожної молекули пігменту розташовані впорядковано або безладно. Деякі кристалічні форми можуть бути стійкіші за інші, а деякі кристали взагалі не можуть використовуватися у якості пігментів. Менш стабільні кристали іноді модифікуються введенням, наприклад, іншого іона у кристалічні ґрати, перетворюючись у більш стабільні. Приклади поліморфних пігментів: фталоціаніновий блакитний, хінакридони, хромати свинцю, двоокис титану. Сучасна технологія одержання пігментів дає можливість контролювати форму та розмір кристалів, чим досягається необхідний колір і потрібні експлуатаційні характеристики.

Дисперсність пігментів. Ця характеристика має значний вплив на більшість властивостей пігментів і пігментних матеріалів. Від дисперсності залежить покривна здатність кольорових і білих пігментів. Колір пігментів при незмінному хімічному складі та кристалічній структурі може змінюватися у досить у широких межах при зміні дисперсності. Досить малим ступенем дисперсності відрізняються пігменти, отримані осадженням у розчині. До них відносяться: хромова жовта і кадмієва жовта, штучна крейда, глина і бланкфікс. Вони складаються із кристалів, які набагато дрібніше природних пігментів, отриманих розмелюванням мінералів або відмулюванням кольорових глин. До пігментів з досить високим ступенем дисперсності відносять лампову сажу і цинкове білило. Низький ступінь дисперсності мають пігменти, отримані шляхом хімічної реакції або часткового розкладання при високій температурі (гідроокиси і окисли заліза, кіновар, ультрамарин). Розподіл часток пігментів за розмірами здійснюють наступним чином:

- досить тонкодисперсні – до 1 мкм;
- тонкодисперсні – 1–2 мкм;

- середньодисперсні – 2–5 мкм;
- грубодисперсні – 5–10 мкм;
- досить грубодисперсні – більше 10 мкм.

Від ступеня дисперсності певною мірою залежить покривна здатність пігменту, інтенсивність і відтінок його кольору. Шляхом розтирання, тобто збільшення ступеня дисперсності, покращують покривну здатність, однак надто малі частки втрачають цю властивість.

Питомаю поверхнею прийнято вважати сумарну поверхню одиниці маси або одиниці об'єму порошкоподібного матеріалу. Для непористих часток питома поверхня характеризує дисперсність.

При подрібненні твердої речовини, тобто при зменшенні лінійних розмірів часток або при збільшенні їх дисперсності, зростає кількість часток, питома поверхня, загальна довжина ребер і кількість кутів. На них зосереджено 75–87% некомпенсованої поверхневої енергії, що підвищує схильність до агрегації і агломерації зі збільшенням питомої поверхні.

Колір пігментів визначається як сукупність явищ розсіювання та поглинання кольору його частками.

У табл. 1.3 наведена залежність кольору речовини від кольору та довжини хвилі поглиненого світла.

Таблиця 1.3 – Залежність кольору речовини від поглиненої частини спектру

Колір поглиненого світла	Довжина хвилі поглиненого світла, нм	Колір речовини
Фіолетовий	400–435	Жовто-зелений
Синій	435–490	Жовтий
Голобувато-зелений	490–510	Червоний
Зелений	510–560	Пурпуровий
Жовто-зелений	560–580	Фіолетовий
Жовтий	580–595	Синій
Оранжевий	595–610	Зеленувато-голубий
Червоний	610–750	Синє-зелений

Колірна гама залізооксидних пігментів залежить від кристалічної структури порошку (Додаток 2):

– голкові частки α -FeOON (гетит) при товщині 0,2–0,4 мкм та довжині 1,5 мкм мають яскравий жовтий відтінок, при збільшенні довжини часток з'являється зеленуватий відтінок, а при зменшенні – оранжевий;

– овальні частки α -Fe₂O₃ (гематит) діаметром 0,2–0,4 мкм мають яскравий червоний колір, зменшення їх розміру робить колір не

насиченим, а при зниженні вмісту пігменту у лаку, покриття стає прозорим;

– кубічні частки змішаного окису Fe_2O_3 (магнетит) діаметром 0,3–0,5 мкм мають насичений чорний колір, який незначно змінюється з розміром часток, але залежить від співвідношення окисів заліза(II) і заліза(III) у порошку.

Покривністю пігментів називають здатність пігментів або пігментних матеріалів робити невидимою поверхню, на яку наносять лакофарбове покриття. Для того щоб повністю вкрити поверхню, фарби, виготовлені на основі різних пігментів, наносять шаром різної товщини. Вимірюванням товщини цих колірних шарів можна визначити покривність окремих пігментів.

Покривність залежить від переломлення пігментом світла, тобто від переломлення світла часточками, з яких складається пігмент. Наприклад, покривність титанових білил, коефіцієнт переломлення якого $n = 2,55$, у два рази вище покривності цинкових білил ($n = 2,00$). У табл. 1.4 наведені основні пігменти, розташовані за величинами коефіцієнта переломлення (починаючи з максимального), а отже, і за їх покривностями.

Покривність фарби або суміші пігменту з основою, виражається різницею між коефіцієнтом переломлення пігменту та сполучної речовини. Чим більше ця різниця, тим краще вкриває фарба. Із цього співвідношення випливає, що фарби, які містять сполучну речовину з більш низьким коефіцієнтом переломлення, відрізняються більшою покривністю, ніж фарби зі сполучною речовиною, що переломлює світло сильніше. А пігменти з водяною сполучною речовиною криють краще, ніж з масляною. Суміш двох пігментів з різними оптичними властивостями відрізняється більшою покривністю, ніж можна було очікувати з фізичних характеристик кожного з пігментів окремо. Суміш однакових частин титанового, цинкового і баритового білила криє сильніше, ніж окремі білила.

Фарбуючою здатністю пігментів (інтенсивністю) вважають здатність пігментів при змішуванні з іншими пігментами впливати на колір одержаної пігментної суміші (виражається у відсотках). Найбільшою інтенсивністю відрізняються штучні червоні залізооксидні пігменти, берлінська лазур і хромово зелень. Найменшу інтенсивність мають смальта, жовтий ультрамарин, тальк і крейда.

При змішуванні основних кольорів можна отримати багато різних відтінків та нових кольорів.

Змочування пігментів є першою стадією взаємодії пігменту з розчином для одержання лакофарбових матеріалів. Ця властивість

визначається як енергетичними параметрами системи, так і кінетичними, які залежать від розміру і форми пігментних часток, щільності пакування, структури пор, а також в'язкості змочуваної речовини.

Таблиця 1.4 – Коефіцієнти переломлення основних пігментів (n)

Пігмент	n	Пігмент	n
Мумія натуральна	3,01	Титанові білила	2,55
Кіновар	3,00	Окис хрому	2,50
Червоний кадмій	2,07	Свинцевий сурик	2,42
Червоний крон	2,06	Хромова жовта	2,45
Умбра палена	2,25	Жовтий кадмій	2,40
Неаполітанська жовта	2,15	Асфальт	1,64
Свинцеві білила	2,05	Баритові білила (натуральні)	1,63
Цинкові білила	2,00	Баритові білила (штучні)	1,62
Умбра натуральна	2,00	Берлінська глазур	1,56
Охра світла*	2,00	Ультрамарин фіолетовий	1,56
Сієна натуральна	2,00	Каолін	1,56
Сієна палена*	1,85	Ультрамарин	1,55
Целін синій	1,84	Крейда	1,55
Ізумрудна зелень	1,82	Тальк	1,53
Кобальт	1,74	Медянка	1,53
Кобальт фіолетовий	1,65	Гіпс	1,52
Індійська жовта	1,67	Глина	1,50
Касельна коричнева	1,67	Смальта	1,49
Кістка палена	1,65	Інфузорна земля	1,43

* У охри і сієни наведений коефіцієнт переломлення пофарбованої речовини, тобто гідрату або безводного окису заліза. За рахунок того, що ці пігменти містять ще глину і силікати з низьким коефіцієнтом переломлення, тому їх загальна покривність нижча, ніж та що показана у таблиці

Маслоємність пігментів характеризується кількістю масла (см³ або г), яку необхідно додати у 100 г пігменту, щоб одержати однорідну пасту. Деякі пігменти потребують порівняльно мало масла (свинцеві білила, свинцевий сурик, окис хрому), інші – у 5–15 разів більше (сажа, лазур). Чим менше масла використовується для одержання пасти потрібної густини, тим більше пігменту міститься у фарбі і тим вище його покривність. Крім того, така фарба економічна, а покриття є стійким та довговічним. Поглинання масла залежить від загальної площі поверхні часток пігменту, а отже, від їх розміру, форми і розподілу. Крім того,

поглинання залежить також від хімічного і фізичного характеру сполучної речовини, особливо від її в'язкості.

Абразивність (стираюча здатність) пігментів є однією з негативних характеристик пігментів. При подрібненні пігментів та безперервному транспортуванні у шнеках і трубопроводах відбувається значне зношування робочих поверхонь обладнання. Продукти стирання забруднюють пігменти та лакофарбові матеріали, змінюють колір, електричні, захисні та інші властивості покриття. Абразивність пігментів залежить від мінералогічної твердості речовини, а також форми і розмірів часток. Твердість мінералів визначається опором їх поверхні подряпинам і оцінюється за 10-бальною шкалою Мооса: тальк – 1 бал; гіпс – 2 бали; кальцит – 3 бали; корунд – 9 балів; алмаз – 10 балів.

Природний двоокис кремнію – кварцевий пісок – має твердість 7 і домішка його у природних залазооксидних пігментах надає їм високу абразивність. В той час природні високодисперсні види двоокису кремнію (діатоміт) і синтетичні (біла сажа, аеросил) – м'які і неабразивні порошки. Твердість рутильної модифікації двоокису титану 6,0–6,5, анатазної 5,5–6,0 внаслідок різної щільності пакування іонів у кристалічних решітках.

При виборі пігментів і способів їх виготовлення прагнуть позбавитись від абразивних домішок та уникнути спікання кристалів при прожарюванні. У залежності від форми і розміру часток, а також умов їх термічної і механічної обробки стираюча здатність (мг/хв) різних зразків пігментів коливається у широких межах:

- двоокис титану – 3–18;
- жовтий залізооксидний пігмент – 5–30;
- залізний сурик 10–80;
- окис хрому – 13–15;
- крон свинцевий – 3–5.

Токсичність пігментів залежить, в основному, від їх хімічного складу і розчинності. Сполуки свинцю, міді та барію майже не отруйні, вони розчиняються в травній системі. Солі барію (хлориди і карбонати) досить отруйні, але нерозчинний сірчаноокислий барій (бланфікс) майже нешкідливий. Кіновар не отруйна, хоча розчинні ртутні солі є смертельними отрутами. До неотруйних належать і сполуки кальцію, заліза, титану [2, 6, 10, 12–16].

1.3. Склад і природа поверхні неорганічних пігментів

Неорганічні пігменти, як правило, нерозчинні у воді та органічних рідинах, солі або окиси. При синтезі пігментів не є метою виготовляти

хімічні речовини, якщо це не обумовлене особливою потребою. Тому, що у першу чергу важливо, щоб пігменти мали певні специфічні пігментні характеристики (колір, покривність та ін.). Домішки допустимі у тому випадку, коли вони не чинять впливу на експлуатаційні показники пігментів.

Знання тільки хімічного складу пігментів не дає повної інформації про технічні властивості. У залежності від кристалічної структури, яка визначає умови кристалізації та існування кристалу, одні і ті самі хімічні речовини можуть мати різні кристалічні решітки, а тому мають різний колір, показник переломлення, густину та ін., а отже і пігментні властивості – інтенсивність, світлостійкість, покривність та ін. Але знати хімічний склад важливо і тому, що деякі речовини, які містяться у складі пігментів, чинять шкідливу дію на організм людини (сполуки миш'яку, ртуть, мідь, свинець).

Природні і синтетичні неорганічні пігменти є кристалічними речовинами, а особливістю кристалічного стану є порядок у положенні структурних елементів твердого тіла (атоми, іони, молекули). За природою структурних елементів і характером зв'язків між ними у кристалах прийнято розрізняти:

1. Атомні кристалічні решітки – побудовані із атомів, що пов'язані ковалентними зв'язками. Такі кристали мають високу температуру плавлення та твердість (алмаз, кремній, деякі неорганічні пігменти);

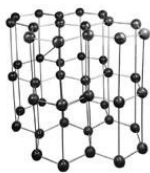
2. Молекулярні кристалічні решітки – у вузлах решітки містяться молекули, між якими діють міжмолекулярні (Ван-дер-Ваальсові) сили. Такі кристали легкоплавкі та не дуже міцні (всі органічні пігменти, деякі неорганічні пігменти, а саме більшість окисів);

3. Іонні кристалічні решітки – містять іони, пов'язані електростатичними силами (іонними зв'язками). Вони є дещо середніми між атомними та молекулярними кристалічними решітками (деякі неорганічні пігменти, а саме більшість солей);

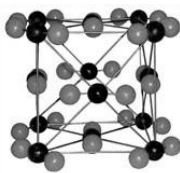
4. Металічні кристалічні решітки – у вузлах решітки містяться атоми металів, що у міжвузловому просторі вільно рухаються (електронний газ). Такі речовини мають високу тепло- та електропровідність, пластичність та ін. (металічні порошки у якості пігментів).

Будова кристалічних решіток деяких сполук показана на рис. 1.5.

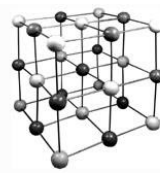
Велика кількість кристалічних форм проявляється у великій кількості різних природних та штучних кристалів, які класифікуються на основі певного набору елементів симетрії – кристалічної системи, що утворюють 14 решіток Браве.



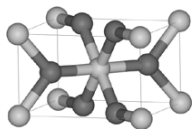
Графіт



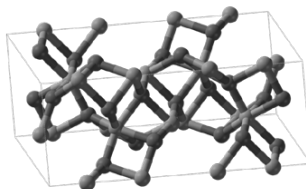
Алмаз



Хлорид натрію



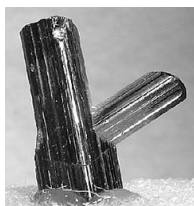
Двоокис титану



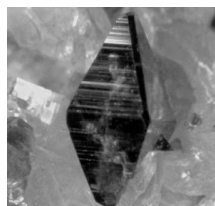
Окис заліза

Рисунок 1.5 – Будова кристалів

Деякі хімічні сполуки можуть мати дві або декілька кристалічних форм (рис. 1.6), тобто є поліморфними. Такі структури характеризуються різною густиною, розчинністю у воді, реакційною здатністю та іншими показниками.



Рутил



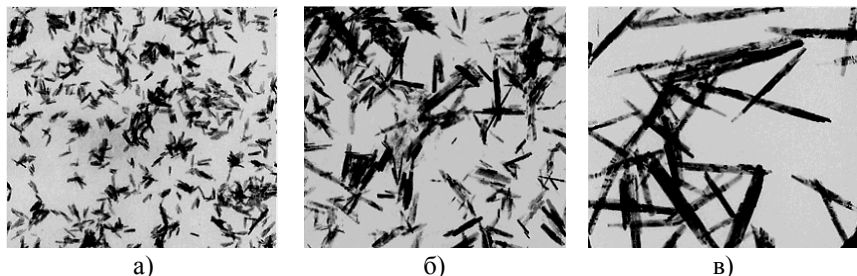
Анатаз

Рисунок 1.6 – Дві форми кристалів двоокису титану

Під час формування кристалів у звичайних умовах, особливо кристалів технологічних продуктів, строга періодичність у розташуванні структурних елементів порушується, тобто з'являються дефекти структури. Ці дефекти можуть торкатись лише однієї або декількох елементарних комірок (тонкі дефекти, або дефекти решітки) або всього кристалу (грубі дефекти, або дефекти кристалу).

Процес утворення нової кристалічної фази (кристалізація) може перебігати у чистій або змішаній аморфній фазі – у розплаві або у розчині, відповідно. При одержанні синтетичних пігментів частіше за все проводять кристалізацію у розчині та виділяють стадії утворення затравних кристалів

(рис. 1.7, а), росту кристалів (рис. 1.7, б) та «визрівання» нової кристалічної форми (рис. 1.7, в) («старіння» кристалічного осаду).



а – стадія утворення затравних кристалів; б – стадія росту кристалів;
в – стадія «старіння» кристалічного осаду
Рисунок 1.7 – Стадії кристалізації гетиту

Затравними кристалами (зародками) є мілкі частки нової фази, які утворюються у результаті охолодження (або нагрівання) розчину, наявності домішок, додавання реагентів. Кількість зародків кристалізації визначає кількість кристалів, що ростуть, тому з ростом концентрації зародків розмір кристалів буде зменшуватись, а швидкість кристалізації зросте. Навпаки, при низькій концентрації зародків кристалізації деякі речовини схильні до утворення аморфних дисперсних осадів.

Стадія росту кристалів починається з моменту пересичення розчину у результаті додавання реагенту або зміни температури реакційної суміші. Відбувається конденсація речовини на гранях кристалів та збільшення їх розміру. Зі зростанням швидкості процесу росту кристалів збільшується їх дефективність, що треба мати на увазі під час синтезу.

Стадія «визрівання» кристалів починається після знищення пересичення маточного розчину та відповідає нульовій швидкості росту кристалів, тобто динамічній рівновазі між новою кристалічною фазою і маточним розчином. Реальні кристалічні осадки завжди полідисперсні, а розчинність кристалів у маточному розчині залежить від їх розмірів. Тому на цій стадії відбувається дифузійне перенесення речовини між частками, що призводить до розчинення мілких та росту крупних кристалів, а в цілому – до зниження полідисперсності (утворення монодисперсних осадів, які мають значну перевагу перед полідисперсними у виготовленні пігментів для лакофарбових покриттів).

Кристалічна структура визначає не тільки пігментні, але і фізико-механічні властивості пігментів (твердість, хрупкість, міцність), які у свою чергу впливають на умови подрібнення, диспергування пігментів у

в'язучих речовинах та абразивність. Наприклад, неорганічні пігменти, відрізняються високою твердістю (залізооксидні пігменти, кварцовий пісок) і надають покриттям абразивності [17–20].

1.3.1. Модифікування поверхні пігментів

Хімічна будова поверхні пігментних часток визначає їх колоїдно-хімічну поведінку у лакофарбових системах, абсорбційні властивості та взаємодію з плівкоутворювачами, а також основні пігментні характеристики (колір, фотохімічну активність, антикорозійну дію). Таким чином технічні властивості пігментів залежать не тільки від природи пігменту, але і від способу його синтезу, обробки та, навіть, умов зберігання. Наприклад, поверхня двоокису титану містить гідроксильні групи, які у значній мірі визначають змочування і адсорбційні властивості пігменту. Під час вакуумно-термічної обробки поверхня двоокису титану дегідратує, але на повітрі знову швидко гідратує під дією атмосферної вологоти.

Окиснювальна дія атмосферного повітря негативно впливає на хімічний склад поверхні залізооксидних пігментів, що містять Fe^{2+} . Тому поверхня залізооксидних пігментів завжди збагачена киснем і гідроокисом заліза(III).

Для уникнення подібних проблем ведуться дослідження вітчизняними і закордонними вченими. Так, наприклад, японські вчені розробили невицвітаючий і безпечний пігмент на основі двоокису кремнію і вуглецевої сажі, який наносять на поверхню розпиленням. Пігмент утворює міцне покриття і має підвищені декоративні властивості. Нова технологія дозволяє створити яскраві зображення і приглушені тони, що може знайти своє застосування у живопису, косметичній, будівельній і автомобільній промисловості.

З метою покращення пігментних характеристик або підвищення споріднення до в'язучих речовин (ліюфільність) застосовують осадження на пігментних частках адсорбованих шарів або тонкошарових фаз різних речовин, що відрізняються від речовини самого пігменту, тобто застосовують модифікування поверхні пігментів. Поверхнєве модифікування дозволяє істотно знизити хімічну і фотохімічну активність пігментів.

Цільова зміна властивостей продукту може бути продемонстрована на прикладі створення пігменту із заданою в'язкістю за рахунок зміни форми його часток у процесі синтезу. Через орторомбічні кристалічні ґрати, жовті залізооксидні пігменти, як правило, кристалізуються у вигляді голчастих

кристалів, і тому мають значно більшу в'язкість у лакофарбових матеріалах у порівнянні з ізометричними частками. Шляхом цільової зміни процесу синтезу, пігменти α -FeOОН можуть бути модифіковані так, що кристали, які утворюються, будуть мати «щетинисту» форму, що приводить у результаті до одержання пігменту зі значно зниженою в'язкістю у фарбах і покриттях. Оптимізація форми часток також усуває ефект «шовковистості», обумовлений тим, що при нанесенні фарби пензликом частки пігменту вибудовуються у певному напрямку (рис. 1.8).

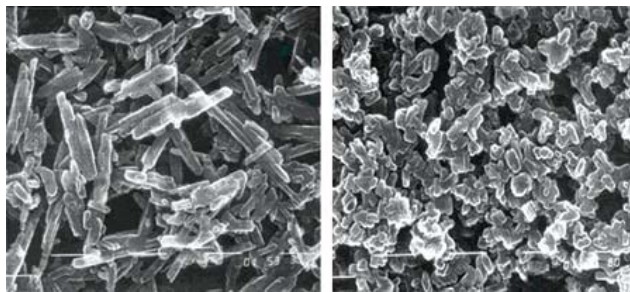


Рисунок 1.8 – Цільова зміна геометрії кристалів

При модифікуванні поверхні часток створюють мономолекулярні шари поверхнево-активних речовин, у якості яких використовують іоногенні (аніоно- і катіоноактивні) і неіоногенні речовини. Ці адсорбційні шари можуть бути насіченими або розрідженими. Товщина моно шару більшості ПАР складає – 2–4 нм.

Аніоноактивні ПАР (солі вищих жирних кислот – олеати, стеарати, ароматичних сульфокислот, самі кислоти) добре адсорбуються на пігментах основного характеру (цинкові і свинцеві білила, крейда), а катіоноактивні (довголанцюгові алкіл аміни, солі четвертинних амінів) – на пігментах і наповнювачах кислого характеру (каолін, кремнезем).

Поверхня деяких пігментів (двоокис титану, залізний сурик, залізна лазур) має амфотерний характер і активно адсорбує як аніоно- так і катіоноактивні ПАР.

Найбільш стійким є адсорбційне модифікування, яке перебігає за наявності хемосорбції іоногенних ПАР. Необоротність хемосорбції призводить до того, що модифіковані пігменти зберігають адсорбційні шари навіть у разі сильного розведення фарби і емалі розчинником. Тому такий спосіб модифікування є переважним.

Модифікування можна проводити як адсорбцією із розчинів, так і «сухим» методом – додаванням модифікатора до пігменту або наповнювача перед подрібненням. Під час подрібнення можлива і

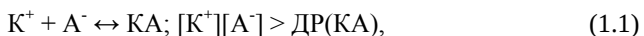
механічна «прививка» полімерів шляхом полімеризації мономерів та осадження молекул, що утворилися, на поверхні пігментних часток [1, 2, 6, 15].

1.4. Методи синтезу і осадження високодисперсних осадів

Залізооксидні пігменти представляють собою високодисперсні окиси, які одержують у вигляді золів, гелів, концентрованої дисперсії, пасти, тонкодисперсного порошку або пористого тіла. Діапазон методів одержання високодисперсних часток надзвичайно широкий: диспергування, конденсація, хімічні, фізичні та біологічні процеси, методи із застосуванням джерела енергії та ін.

Вибір тієї чи іншої технології визначається рядом факторів, до яких відносять фізико-хімічні властивості синтезованих часток, потужність, енергоємність процесу, екологічність, економічність та ін. Найбільший розвиток одержали хімічні способи синтезу високодисперсних часток, які мають певний набір специфічних пігментних характеристик і відповідають стандартам якості.

Утворення осаду відбувається у тому випадку, коли добуток концентрацій іонів, що входять до його складу, перевищує величину добутку розчинності (ДР(КА)) малорозчинного електроліту:



тобто коли виникає місцеве (відносне) пересичення розчину, яке розраховують наступним чином:

$$\frac{Q-S}{S}, \quad (1.2)$$

де Q – концентрація розчиненої речовини у будь-який момент часу, моль/см³; S – розчинність речовини у момент рівноваги, моль/см³.

У цьому місці з'являється зародок майбутнього кристалу, тобто відбувається процес зародкоутворення або утворення затравних кристалів. Для цього потрібен певний час, який називають індукційним періодом.

Робота утворення зародків кристалів у гомогенній системі досить велика, і формування твердої фази полегшується на готовій поверхні твердих часток. Тому для прискорення осадження у пересичену пару, розчин або у переохолоджений розплав часто вводять затравку – високодисперсні тверді частки речовини, що осаджується, або іншої

речовини. Особливо ефективно використання затравок у в'язких розчинах. Утворення осаду може супроводжуватись співосадженням – частковим захватом компонентів розчину.

При подальшому додаванні осаджувача відбувається процес зростання кристалів, тобто сполучення центрів кристалізації у більш крупні агрегати, що складаються з десятків і сотень молекул (процес агрегації). При цьому збільшується розмір часток і більш крупні агрегати під дією сили тяжіння випадають в осад. На цій стадії окремі частки, будучи диполями, орієнтуються відносно одна одної так, що їх протилежно заряджені сторони наближуються (процес орієнтації). Якщо швидкість орієнтації вище швидкості агрегації, тому утворюється правильна кристалічна решітка, якщо навпаки – випадає аморфний осад. Чим нижче розчинність речовини, тим швидше утворюється осад та дрібніші кристали. Одні і ті ж самі малорозчинні речовини можуть бути осаджені у кристалічному і у аморфному стані, що визначається умовами осадження.

Після осадження із водних розчинів, перед фільтруванням, осаду дають можливість «визріти», тобто витримують у маточному розчині, іноді при нагріванні. При цьому у результаті освальдового визрівання, яке обумовлене різницею у розчинності мілких і крупних часток, агрегації та інших процесів, виникає укрупнення часток осаду, видаляються співосаджені домішки, покращується фільтрування.

Виходячи з поняття відносного пересичення розчину, слідуює, що чим нижче розчинність осаду S і чим вище концентрація реагуючих речовин Q , тим більше утворюється зародків і тим вища швидкість агрегації. І навпаки: чим менше різниця $(Q - S)$, тобто, чим вище розчинність осаду і нижче концентрація осаджувача, тим вище швидкість орієнтації. Отже, для одержання крупних кристалів, які можна легко відфільтрувати і промити, необхідно проводити осадження із розведених розчинів повільним додаванням осаджувача та при нагріванні (табл. 1.5).

Існує два види співосадження у кристалічних осадах:

1. Інклюзія – домішки у вигляді індивідуальних іонів або молекул гомогенно розподілені по всьому кристалу;
2. Оклюзія – нерівномірне розподілення численних іонів або молекул домішок, що потрапили у кристал внаслідок недосконалості кристалічної решітки.

Ефективним способом зменшення оклюзії є «визрівання» («старіння») осаду, у ході якого відбувається мимовільне зростання більш крупних кристалів за рахунок розчинення дрібних часток, удосконалюється кристалічна структура осаду, скорочується його питома поверхня,

внаслідок чого десорбуються і переходять у розчин домішки поглинених раніше речовин. Час «визрівання» осаду може скоротитись шляхом нагрівання розчину з осадом.

Таблиця 1.5 – Умови осадження кристалічних і аморфних осадів

Фактор, що впливає	Характер осаду	
	Кристалічний	Аморфний
Концентрація розчинів речовини та осаджувача	До розбавленого розчину дослідної речовини додають розбавлений розчин осаджувача	До концентрованого розчину дослідної речовини додають концентрований розчин осаджувача
Густина	Розчин осаджувача додають по краплинам	Розчин осаджувача додають швидко
Температура	Осадження ведуть із гарячих розчинів (70–80°C) гарячим розчином осаджувача	Осадження ведуть із гарячих розчинів (70–80°C)
Перемішування	Осадження проводять при безперервному перемішуванні	
Присутність сторонніх речовин	Додають речовини, що підвищують розчинність (сильні кислоти)	Додають електроліти-коагулянти
Час осадження	Витримують осад у маточному розчині для «визрівання»	Фільтрують відразу після осадження

Чистота аморфних осадів істотно зменшується у результаті адсорбції, так як аморфний осад складається із часток з неупорядкованою структурою, яка утворює пухку пористу масу з розвиненою поверхнею. Найбільш ефективним способом зменшення оклюзії є переосадження. У цьому випадку відфільтрований осад розчиняють і знову осаджують. Переосадження істотно подовжує синтез, але воно обов'язкове для гідратованих окисів заліза(III) і алюмінію, гідроокисів цинку і марганцю та ін.

Процесом, зворотнім коагуляції аморфного осаду, є його пептизація – явище, у результаті якого коагульований колоїд повертається у вихідний дисперсний стан.

Пептизація часто спостерігається при промиванні аморфних осадів дистильованою водою, у даному випадку необхідний правильний вибір

промивної рідини. Пептизація може перебігати під дією електролітів або розчинів ПАР, молекули яких адсорбуються на межі розділу фаз і утворюють адсорбційні шари, які протидіють зближенню часток.

Розділяють два види пептизації:

1. Безпосередня (адсорбційна) – на поверхні частинок перед їх розділенням адсорбується доданий пептизатор. Цей вид пептизації характеризується повною відсутністю будь-яких хімічних процесів між пептизуючою речовиною і пептизатором;

2. Посередня (десолюційна) – охоплює всі випадки, коли пептизація сполучена з хімічною реакцією поверхнево розташованих молекул колоїдних часток. На поверхні часток адсорбується продукт взаємодії пептизатора з речовиною дисперсної фази (іони знову одержаного пептизатора). Таким чином процес десолюційної пептизації складається з двох фаз:

а) утворення шляхом хімічної реакції розчинного електроліту-пептизатора;

б) адсорбційна взаємодія коагеля з пептизатором, що призводить до утворення міцел і пептизації гелю.

Пептизація перебігає з певною швидкістю і залежить від концентрації електроліту-пептизатору (рис. 1.9).

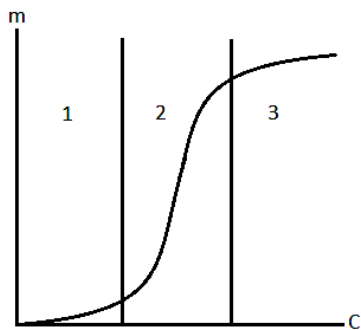
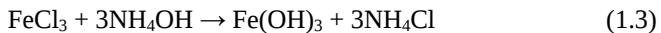


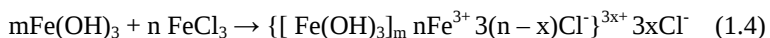
Рисунок 1.9 – Зміна маси осаду (m), що перейшов у розчин, у залежності від концентрації пептизатора (C)

На початку процесу, при незначній концентрації пептизатора, переходу осаду у розчин майже не спостерігається (рис. 1.9, ділянка 1), а відбувається адсорбція пептизатора на поверхні часток осаду. По мірі збільшення концентрації пептизатора (рис. 1.9, ділянка 2) кількість осаду, що перейшов у колоїдний розчин, зростає. У разі подальшого зростання концентрації пептизатора весь осад переходить у колоїдний розчин (рис. 1.9, ділянка 3).

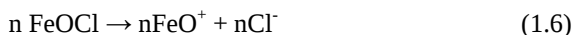
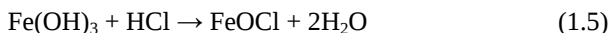
Розглянемо приклад одержання осаду гідроокису заліза:



При безпосередній пептизації діють розчином FeCl_3 . Іони заліза, що адсорбують на поверхні часток, надають їм позитивний заряд, однойменно заряджені частки відштовхуються і переходять із осаду у розчин:



У разі посередньої пептизації діють розведеною соляною кислотою. Частина молекул $\text{Fe}(\text{OH})_3$ взаємодіє з HCl з утворенням хлороокису заліза FeOCl . Іони знову одержаного пептизатора FeO^+ , адсорбують на поверхні часток осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$, переводять його в колоїдний стан:



У багатьох випадках процес пептизації має змішаний характер. На пептизацію впливають: структура осаду, вік осаду (коагелю), концентрація пептизатора, механічна дія та температура. Свіжоосаджені сильно гідратовані осади найбільш легко пептизуються. Процеси старіння коагелю негативно впливають на його пептизування, так як по мірі старіння коагель ущільнюється. У старих осадів здатність до пептизації може майже зникнути. Перемішування та підвищення температури позитивно впливають на цей процес.

Як правило, осад осідає на дно ємності під дією сили тяжіння (седиментація: від лат. *sedimentum* – осад). Якщо осад дрібнодисперсний, тому для полегшення його відділення від маточного розчину застосовують центрифугування. Швидкість осідання залежить від фізичних властивостей дисперсної та дисперсійної фази, концентрації дисперсної фази, температури. Швидкість осадження (v , м/с) окремої сферичної частки описується рівнянням Стокса:

$$v = \frac{d^2 \Delta g}{18\mu}, \quad (1.8)$$

де d – діаметр частки, м; Δ – різниця густини твердої і рідкої фази ($\Delta = \rho - \rho_0$); ρ – густина часток, кг/м^3 ; ρ_0 – густина середовища (в основному середовищем є вода), кг/м^3 ; g – прискорення вільного падіння ($g = 9,81 \text{ м}^2/\text{с}$); μ – динамічний коефіцієнт в'язкості рідкого середовища Па·с, ($\mu_{\text{води}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па·с}$ – при $t = 20^\circ\text{C}$).

Якщо різниця ($\rho - \rho_0$) має знак мінус, тому частки легше середовища і будуть спливати на поверхню.

Рівняння Стокса можна застосовувати лише до ламінарного режиму руху часток, коли число Рейнольдса $Re < 1,6$, та не враховуються ортокінетична коагуляція, поверхневі явища, вплив зміни концентрації твердої фази, роль стінок ємності та інші фактори.

Осадження монодисперсних систем характеризується гідравлічною крупністю часток, яка чисельно дорівнює експериментально встановленій швидкості осідання. У випадку полідисперсних систем користуються середньоквадратичним радіусом часток або їх середнім гідравлічним розміром, які також визначають дослідним шляхом.

При осадженні під дією сили тяжіння у камері розрізняють три зони з різними швидкостями осадження:

- зона вільного падіння часток – сила тяжіння постійна;
- перехідна зона – сила тяжіння зменшується;
- зона ущільнення – сила тяжіння зменшується до нуля.

Осади пігментів переважно є полідисперсними системами, які у випадку невисоких концентрацій, утворюються у вигляді шарів – у нижньому шарі самі крупні, а потім більш мілкі частки. Це явище використовують у процесах відмулювання, тобто класифікації (розділенні) твердих дисперсних часток за їх густиною або розміром, для чого осад декілька разів перемішують з дисперсійним середовищем та відстоюють протягом деякого проміжку часу.

Вид осаду визначається фізичними характеристиками дисперсної системи і умовами осадження. У випадку грубодисперсних систем осад одержують щільним. Пухкі желеподібні осади утворюються при осадженні полідисперсних суспензій тонко подрібнених ліофільних речовин. Консолідація осадів у ряді випадків пов'язана з припиненням броунівського руху часток дисперсної фази, що супроводжується утворенням просторової структури осаду з участю дисперсного середовища і зміни ентропії. При цьому велику роль відіграє форма часток. Іноді для прискорення осадження у суспензію додають флокулянти – спеціальні речовини (в основному високомолекулярні), що викликають утворення пластівчастих частин-флокул.

Процеси осадження ускладнюються при турбулентному потоці суспензії, що розділяється, при $Re > 500$. У цьому випадку траєкторія руху часток викривляється, рідина перемішується, що сприяє перенесенню твердих часток та їх транспортуванню у зваженому стані на значні відстані.

Здатність до седиментації часто виражають через константу седиментації $S_{\text{сед}}$ – важливу молекулярно-кінетичну характеристику системи, яка залежить від маси та форми часток фази або молекулярної маси макромолекул:

$$S_{\text{сед}} = \frac{v}{g}. \quad (1.9)$$

Одиниця вимірювання константи седиментації – сведберг ($1\text{Сб} = 10^{-13}$ с). Названа в честь шведського фізико-хіміка Теодора Сведберга, наукові праці якого присвячені колоїдній хімії, визначенню розмірів і форми молекул, електрофорезу. Учений експериментально підтвердив розроблену А. Ейнштейном і М. Смолуховським теорію броунівського руху.

Величина зворотна константі седиментації є мірою кінетичної стійкості системи:

$$\frac{1}{S_{\text{сед}}} = \frac{g}{v}. \quad (1.10)$$

Осіданню часток чинять опір броунівський рух та дифузія. Сталий стан називають седиментаційно-дифузійною рівновагою.

Для проведення седиментаційного аналізу кінетично стійких систем (золів) для визначення розмірів і маси їх часток не завжди достатньо сили тяжіння. Російський вчений А.В. Думанський запропонував піддавати колоїдні системи центрифугуванню, а вчений Т. Сведберг розробив спеціальні центрифуги з численною кількістю обертів (ультрацентрифуги). Сучасні ультрацентрифуги мають частоту обертання 20–60000 об/хв. Швидкість седиментації часток в ультрацентрифугі розраховують за рівнянням Стокса, замінюючи в ньому «g» на « $\omega^2 x$ »:

$$v = \frac{d^2 \Delta \omega^2 x}{18\mu}, \quad (1.11)$$

де ω – кутова швидкість обертання ротора, рад/с; x – відстань від частки до осі обертання, м [7, 8, 21–27].

Найбільш ефективним методом синтезу високодисперсних часток (наночасток) є золь-гель технологія, яка представляє собою хімічний конденсаційний метод синтезу у рідкій фазі. Золь-гель технологія дозволяє проводити процес у оптимальних умовах з точки зору ефективності

керування властивостями кінцевого продукту, енергетичних затрат та продуктивності процесу. Цей метод у комбінації з послідуною термообробкою продуктів реакції широко застосовується для одержання окисних композиційних матеріалів.

Золь-гель процес об'єднує велику групу методів синтезу матеріалів із розчинів, істотним елементом яких є утворення гелю на одній зі стадій процесу. Найбільш поширені наступні методи золь-гель технології:

1. Гідроліз солі металу при підвищеній температурі;
2. Часткова нейтралізація солі металу з утворенням стабільних гідрозолів, що містить наночастки відповідного водного окису;
3. Повна нейтралізація солі металу з послідуном промиванням і пептизацією осаду з утворенням стабільних гідрозолів;
4. Гідроліз металоорганічних сполук (зокрема алкоокисів).

В основі найбільш відомого варіанту золь-гель методу лежать процеси контрольованого гідролізу сполук $M(OR)_x$ (де M – Si, Ti, Zr, V, Zn, Al, Sn, Ge, Mo, W та ін.) у водному або органічному, частіше спиртовому, середовищі (рис. 1.10). Золі окисів заліза одержують шляхом гідролізу, але вони потребують стабілізації, так як швидко відбувається агрегація часток з утворенням осаду. Гелі окисів заліза не синтезують.

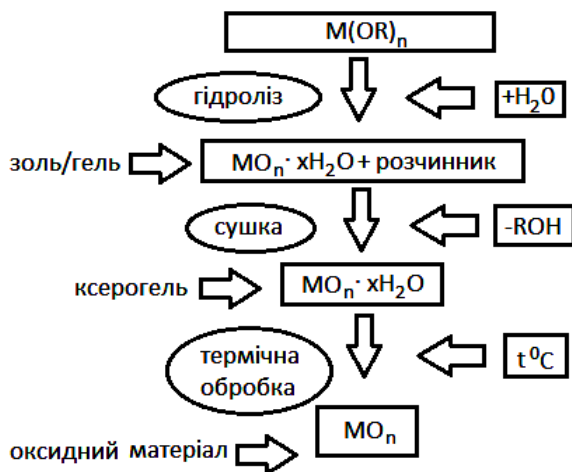


Рисунок 1.10 – Золь-гель метод

На першій стадії золь-гель процесу реакції гідролізу і поліконденсації відбувається утворення колоїдного розчину – золів – часток гідроокисів, розмір яких не перевищує декількох десятків нм, подальше перебігання

процесу призводить до утворення гелю або осаду. Збільшення об'ємної концентрації дисперсної фази або інша зміна зовнішніх умов (рН, зміна розчинника) приводять до інтенсивного збільшення контактів між частками і утворення монолітного гелю, у якому молекули розчинника укладені у гнучку, але достатньо стійку тримірну сітку, що утворена частками гідроокисів. Концентрування золів з наступним гелеутворенням здійснюють шляхом діалізу, ультрафільтрації, електродіалізу, випаровування при відносно низьких температурах або екстракцією.

Основною перевагою золь-гель методу є високий ступінь гомогенізації початкових компонентів завдяки розчиненню солей і окисів вихідних речовин у розчині.

Важливу роль у золь-гель процесі відводять процесам видалення розчинника з гелю (сушка). У залежності від методу їх здійснення можуть бути одержані різні продукти синтезу (ксерогелі, амбигелі, кріогелі, аерогелі). Загальними особливостями цих продуктів є збереження нанорозмірів структурних елементів і достатньо високе значення питомої поверхні (сотні $\text{м}^2/\text{г}$), хоча об'ємна густина може відрізнитись у сотні разів. Більшість продуктів золь-гель синтезу використовують у якості прекурсорів (концентрованих розчинів) при одержанні окисних нанопорошків, тонких плівок або кераміки. Наприклад, ксерогель $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ є основою для синтезу нанотрубок окису ванадію.

Традиційно під золь-гель методом розуміють сукупність стадій, що включає виготовлення розчину прекурсору, переведення його спочатку у золі, а потім у гелі за рахунок процесів гідролізу і конденсації, старіння, сушіння і термообробку продукту. Однак в останній час цей термін часто використовується для позначення процесів, у яких відсутня одна з цих стадій.

Популярність класичного варіанту золь-гель методу пов'язана з тим, що:

- продукти реакції мають ряд унікальних властивостей, високу хімічну однорідність синтезованих продуктів, що дозволяє істотно знизити температуру і тривалість термообробки для одержання функціональної кераміки;
- існує можливість контролювати розмір часток і структуру пор матеріалів на різних стадіях синтезу за рахунок зміни тривалості реакції, температури, концентрації та хімічного складу реагентів;
- можливо змінювати реологічні властивості дисперсної системи у широких межах.

Особливо важливими для одержання наноструктур із заданими характеристиками є процеси утворення конденсованих форм під час

гідролізу прекурсорів, ця стадія визначає морфологію і фазовий склад одержаних продуктів.

При утворенні золів розподіл наночастинок за розмірами визначається тривалістю утворення зародків. Як правило, розмір нанокристалів зростає зі збільшенням тривалості реакції та з підвищенням температури. Згідно даних електронної мікроскопії «мокрый» гель складається з агрегованих первинних частинок, діаметр яких залежить від величини рН осадження золів. При значенні рН осадження 1–2 діаметр частинок складає приблизно 2–3 нм, при $\text{pH} > 3$ він зростає до 5–8 нм. Ксерогелі, що були осаджені у лужному середовищі, мають частки діаметром 21–26 нм.

Використання золь-гель методу дозволяє одержувати принципово нові матеріали, такі, як органічно-неорганічні гібридні матеріали, нові види скла, кераміки та ін. Основні види продукції, що одержують золь-гель методом, та їх головні переваги наведені у табл. 1.6.

Золь-гель процес часто використовують для синтезу пористих матеріалів, які застосовують у якості сорбентів, каталізаторів або носіїв каталізаторів. У роботі [28] показано одержання макропористих плівок ZnO золь-гель методом з використанням поліетиленгліколю, ацетату цинку, етанолу і $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$, та мікропористих матеріалів з максимальною питомою площею поверхні близько $200 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таблиця 1.6 – Основні види продукції, що одержані золь-гель методом

Продукція	Описання та властивості
Покриття	Висока гомогенність окисних покриттів і керметів
Волокна	Витяжки із розчину і уникнення високої температури плавлення, витяжки волокон із екстремально високотемпературних порошків, які мають пористу структуру
Порошки	Монорозмірні сферичні частки з більш низькою температурою спікання керамічних мас, виключення процесу подрібнення, високодисперсні порошки, що мають пористу структуру
Моноліти	Пластики, стержні, трубки, з більш низькою температурою процесу і чистотою
Пустотілі сфери	Спеціальні оболонки для ядерного палива (дейтерій, тритій)
Пористі продукти	Підложки для каталізаторів з вузьким розподілом пор (тобто матеріали з однаковим розміром пор)
Ормосили, ормокери	Змішані (органічно-неорганічні) сітки з органічними і неорганічними модифікаторами

Золь-гель метод дає можливість достатньо просто (у одностадійному процесі) одержувати композиційні матеріали. Наприклад, модифіковані оксидні і змішані оксидні матеріали для розробки нелінійних оптичних пристроїв. Цей метод часто використовують для синтезу окисів, він дозволяє змінювати в широких межах концентрацію допіруючого елементу і морфологію синтезованого матеріалу. Знайдені оптимальні умови для одержання композитів «пористе скло – полімер», що дозволяють синтезувати зразки більш механічно міцні, температуростійкі і радіаційностійкі. Покриття з SiO_2 на різних видах нержавіючої сталі показали, що плівки синтезовані золь-гель методом служать ефективним захисним покриттям від окиснення і кислотної корозії.

Перетворення золів у гелі – основа новітніх нанотехнологій для виготовлення керамічних ультрафільтраційних мембран, оптичних і антикорозійних покриттів, фотоматеріалів, високодисперсних абразивів та інших матеріалів з унікальними властивостями і регульованою структурою.

В останні роки стало популярним фарбування полімерів під різні типи металів. Застосування металічних пігментів потребує створення абсолютно нового класу суперконцентратів новими сучасними методами. Наприклад, для виготовлення пігментів під золото використовують золь-гель технології. Ці технології полягають у інкапсулюванні кожної частки латуні у абсолютно прозору і хімічно інертну оболонку із окису кремнію. Використання такої технології дозволяє попередити хімічну реакцію часток з водою, а також підвищити термічну і атмосферну стійкість лакофарбових матеріалів на цих пігментах [14, 29–50].

1.4.1. Методи синтезу пігментів

У хімічній технології пігментів можна виділити у основному три методи одержання кінцевого продукту:

1. *Осадження з водного середовища.* Метод оснований на використанні різних реакцій взаємодії (заміщення, гідроліз, окисно-відновні реакції та ін.) двох або декількох легко- або важкорозчинних у воді реакційно здатних сполук, що дають у результаті нерозчинний у воді продукт. Цим методом синтезують свинцеві і цинкові крона, залізну лазур, літопон та заліюксидні пігменти.

Прикладом осадження пігментів у водному розчині є одержання жовтого залізооксидного пігменту. Дана група методів основана на осадженні лужним агентом заліза(II) з послідовним окисненням суспензії до заліза(III), що являє собою кінцевий продукт (при синтезі пігментів) або

проміжну речовину (при синтезі магнітних порошків). У зв'язку з цим часто стадія осадження доповнюється стадією послідууючого термооброблення [51–56].

Існує дві основні модифікації методу осадження залізооксидних порошків (табл. 1.7):

– спосіб «Пеннімана» – оснований на окисненні металічного заліза киснем повітря у суспензії, що містить розчин сульфату заліза(II) і спеціально приготовану затравку кристалічних часток сполук заліза(III);

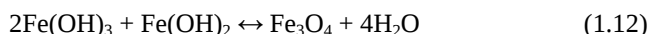
– спосіб «Мартіна» або «аміачний спосіб» – оснований на осадженні аміаком солей заліза(II), з послідуочим окисненням суспензії, для осадження затравних часток у вигляді сполук заліза(III), та їх подальшим зростанням шляхом послідовної нейтралізації і окиснення реакційної маси.

Слід відмітити, що обидва методи можуть бути використані для виробництва пігментів (жовтих та червоних) і магнітних порошків. Різниця лише у конкретних умовах проведення синтезу тим чи іншим способом [8].

Таблиця 1.7 – Промислові методи одержання жовтого залізооксидного пігменту

Метод	Реакції
Аміачний метод	Осадження затравних часток: $\text{FeSO}_4 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $2\text{Fe}(\text{OH})_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\alpha\text{-FeOOH} + \text{H}_2\text{O}$ Синтез пігменту:
з аміаком	$2\text{FeSO}_4 + 4\text{NH}_3 + 1/2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\alpha\text{-FeOOH} + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
з карбамідом	$2\text{FeSO}_4 + 2(\text{NH}_4)_2\text{CO} + 1/2\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \alpha\text{-FeOOH} + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2$
Спосіб «Пеннімана»	Осадження затравних часток: $\text{FeSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ $2\text{Fe}(\text{OH})_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\alpha\text{-FeOOH} + \text{H}_2\text{O}$ Синтез пігменту: $2\text{Fe} + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\alpha\text{-FeOOH}$

Технологія одержання чорного залізооксидного пігменту мокрими способами [57], основана на здатності гідратів окису заліза(II) та заліза(III) вступати між собою у взаємодію з утворенням Fe_3O_4 за наступною схемою:



Відомо два мокрих способи синтезу Fe_3O_4 :

– взаємодія солі заліза(II) з лугами або карбонатами та окиснення осаду, що утворився, у Fe_3O_4 . Метод полягає у окисненні гідроокису заліза(II) киснем повітря у гідроокис заліза(III), що вступає у взаємодію з гідроокисом заліза(II) з утворенням змішаного окису заліза;

– окиснення металічного заліза ароматичними нітросполуками у водному розчині солей [58]. Метод полягає в утворенні гідроокису заліза(II), який потім окиснюється до гідроокису заліза(III) та взаємодіє з гідроокисом заліза(II), що утворився у результаті корозії.

Коричневі залізооксидні пігменти осаджують схожими методами. При цьому процес проводять таким чином, щоб у результаті окиснення одержати суміш червоного і чорного пігментів. Процес регулюється зміною температури розчинів у разі осадження і окиснення, а також швидкістю подачі повітря. Коричневі пігменти, які одержують механічним змішуванням, відрізняються високою однорідністю за гранулометричним складом у зв'язку з майже однаковою дисперсністю вихідних компонентів [59].

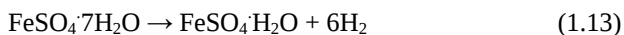
2. Методи прожарювання. Ці методи основані на реакціях термічного розкладання, окиснення або відновлення, які перебігають у твердій фазі або на межі розділу фаз, а також на процесах поліморфного перетворення. Методи прожарювання використовують для синтезу окисів заліза, хрому, ультрамарину, двоокису титану.

Червоний залізооксидний пігмент синтезують переважно прожарюванням залізного купоросу, гідрату окису заліза(III) або Fe_3O_4 . Іноді також його одержують спалюванням заліза пентакарбонілу і класифікацією колчеданових огарків [60–61].

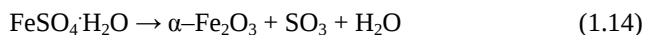
Синтез червоних залізооксидних пігментів шляхом прожарювання гідратів окису заліза(III) та Fe_3O_4 дозволяє одержати пігменти різних відтінків – від самих світлих до темних з чистим та яскравим кольором. Великий вплив має температура прожарювання та додавання добавок (наприклад NaCl), особливо для виготовлення темних пігментів.

Червоний залізооксидний пігмент у промисловості синтезують термічним розкладанням залізного купоросу $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ у оборотних печах, який є відходом процесу одержання двоокису титану сірчаноокислотним способом. Процес ведуть у дві стадії:

– синтез моногідрату сульфату заліза(II) сушінням його гептагідрату:



– синтез пігментного окису заліза термічним розкладанням моногідрату сульфату заліза(II):



Далі окис заліза розмелюють, відмивають, сушать з одержанням пігменту [14, 62–63].

Коричневі залізооксидні пігменти одержують прожарюванням Fe_3O_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ або FeCO_3 при температурі 400°C .

3. *Конденсація з газової фази.* Це окисно-відновні реакції або реакції гідролізу, що перебігають у газовій фазі. У технології пігментів цей метод застосовують лише для синтезу цинкових білил, двоокису кремнію і титану через відповідні хлориди.

Промисловий метод одержання нанодисперсних порошків двоокису титану оснований на високотемпературних реакціях тетрахлориду титану в газовій фазі. При цьому використовують два способи [8, 64]:

– парофазовий гідроліз:



– окисненням киснем повітря є більше перспективним процесом, що дозволяє створити замкнутий цикл відносно хлору:



Звичайно, строго розмежувати ці методи можна не завжди. Найбільш розповсюджений у технології пігментів метод синтезу, оснований на осадженні пігментів із водного середовища, може здійснюватись періодично або безперервно.

Періодичний спосіб характеризується зміною фізико-хімічних умов синтезу, наявністю місцевих пересичень при введенні тих або інших компонентів, непостійністю складу реакційного середовища. Тому за рахунок такого методу осадження важко забезпечити одержання осаду зі строго заданими властивостями. Основними способами керування таким процесом за інших рівних умов є точно встановлений порядок введення вихідних компонентів у реакційну систему, строго визначений режим перемішування і, у ряді випадків, осадження у присутності попередньо синтезованих зародків.

Постійність всіх фізико-хімічних умов при осадженні може бути дотримана тільки при використанні безперервного способу синтезу. Такий спосіб дає можливість автоматично регулювати параметри процесу і управляти ними у залежності від властивостей одержаного продукту.

Виробництво пігментів відрізняється від виробництва більшості неорганічних і органічних продуктів тим, що у разі їх синтезу неможна обмежуватись тільки однією вимогою одержання сполуки певного хімічного складу. Пігмент повинен мати необхідні розміри кристалів заданої кристалічної модифікації, так як кристалічна модифікація, форма і розмір кристалів визначають більшу частину фізико-хімічних і технічних властивостей пігментів [1, 2, 65].

1.5. Фізико-хімічні основи одержання твердої фази

Броунівським рухом називають безладний рух малих часток, зважених у рідині або у газі, який відбувається під дією ударів молекул навколишнього середовища. Досліджений у 1827 році Р. Броуном, який спостерігав у мікроскоп рух квіткового пилку, зваженого у воді. Вивчались частки (броунівські) розміром приблизно 1 мкм і менше (нанорозмірні), які здійснюють неупорядковані незалежні рухи, описуючи складні зигзагоподібні траєкторії.

Інтенсивність броунівського руху не залежить від часу, але зростає з підвищенням температури середовища, зменшенням його в'язкості і розмірів часток (незалежно від їх хімічної природи). Повна теорія броунівського руху була надана А. Ейнштейном та М. Смолюховським у 1905–1906 рр.

Наприклад, пігментні струминні чорнила, що являють собою суспензію твердих часток барвника у прозорій рідині, яка зазвичай швидко випаровується. При кімнатній температурі ці частки здійснюють броунівський рух та не випадають у осад.

Причинами броунівського руху є тепловий рух молекул середовища та відсутність точної компенсації ударів, яких зазнає частка зі сторони навколишніх молекул, тобто броунівський рух обумовлений флуктуаціями тиску. Удари молекул середовища приводять частку у безладний рух: швидкість її стрімко змінюється відносно величини та напрямку. Якщо фіксувати положення часток через невеликі рівні проміжки часу, тому побудована таким методом траєкторія виявляється незвичайно складною та заплутаною.

Броунівський рух – найбільше наглядне експериментальне підтвердження представленої молекулярно-кінетичної теорії про хаотичний тепловий рух атомів і молекул. Якщо проміжок спостереження t достатньо великий, щоб сили, які діють на частку зі сторони молекул середовища, багато разів змінювали свій напрям, тому середній квадрат

проекцій їх зміщення $\overline{\Delta x^2}$ уздовж будь-якого напрямку x (за відсутності інших зовнішніх сил) пропорційний часу τ (закон Ейнштейна).

$$\overline{\Delta x^2} = 2D\tau, \quad (1.17)$$

де D – коефіцієнт дифузії броунівської частки, $\text{м}^2/\text{с}$.

Для сферичних часток радіусом r коефіцієнт дифузії броунівської частки визначають наступним чином:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}, \quad (1.18)$$

де T – абсолютна температура, К ; k_B – постійна Больцмана, Дж/К .

При виведенні закону Ейнштейна передбачається, що зміщення часток у будь-якому напрямі рівномірні і що можна знехтувати інерцією броунівської частки у порівнянні з впливом сил тертя (це допустимо для достатньо великих τ). Формула для коефіцієнта D основана на застосуванні закону Стокса для гідродинамічного опору руху сфери радіусом r у в'язкій рідині. Закон Стокса – стверджує, що сила опору F , яку зустрічає тверда кулька радіусом r у разі повільного рівномірного поступального руху зі швидкістю v у необмеженому в'язкому середовищі з динамічним коефіцієнтом в'язкості μ (або у ламінарному потоці рідини) дорівнює:

$$F = 6\pi\eta r v, \quad (1.19)$$

де F – сила тертя, що діє на межі розділу рідини і часток, Н ; r – радіус сферичної частки, м ; v – швидкість осадження часток, м/с .

Якщо частки падають у в'язку рідину, і сила тертя у поєднанні з силою виштовхування дорівнюють силі тяжіння, тому швидкість осадження визначається за формулою:

$$v_s = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\rho - \rho_0)}{\mu} \cdot g r^2, \quad (1.20)$$

де v_s – швидкість осадження часток у в'язкій рідині, м/с .

Окрім поступального броунівського руху існує також обертальний броунівський рух – безладне обертання броунівської частки під впливом ударів молекул середовища. Для обертального броунівського руху середнє

квадратичне кутове зміщення частки $\overline{\Delta\varphi^2}$ пропорційне часу спостереження:

$$\overline{\Delta\varphi^2} = 2D_{\text{об}}\tau, \quad (1.21)$$

де $D_{\text{об}}$ – коефіцієнт дифузії обертального броунівського руху.

Теорія броунівського руху має принципове значення, вона пояснює статистичну природу другого початку термодинаміки і показує межі його застосування. Вона дозволила внести уточнення до критеріїв оборотності або необоротності молекулярних процесів і показати, що різниця між ними не носить абсолютного характеру. За Смолюховським, процес є необоротним, якщо перехід з стану, що розглядається, у вихідний потребує більше часу, і оборотним, якщо час повернення невеликий. Смолюховському вдалось оцінити час повернення, що відноситься до параметру, який експериментально спостерігається, тобто є характеристикою макростану, а не мікростану.

Теорія броунівського руху знаходить застосування у фізичній хімії дисперсних систем, на ній основані кінетична теорія коагуляції розчинів, теорія седиментації, рівноваги (рівноваги дисперсних систем у полі тяжіння або у полі відцентрової сили) [66–69].

1.5.1. Термодинаміка і кінетика утворення нової фази

Одержання високодисперсних пігментних часток передбачає застосування стадії зародкоутворення, яка сприяє формуванню правильної форми кристалів і чистоти кольору.

Зародженням нової фази (зародкоутворення, нуклеація) є процес флуктуаційного утворення життєздатних центрів виділення нової фази при фазових переходах першого роду. Розрізняють зародження нової фази: гомогенне (у об'ємі материнської фази) і гетерогенне (на сторонніх частках, поверхнях сосуду тощо). Закономірності зародження нової фази і послідовний ріст зародків при кристалізації, конденсації пари, кипінні та розчиненні визначають будову дисперсної фази, що утворюється, та повинні враховуватися при аналізі умов перебіг цих процесів у природі і техніці.

Типовим прикладом фазового переходу першого роду є випаровування і конденсація пари, плавлення і твердіння, розчинення і випадіння осаду розчиненої речовини із розчину. На практиці при фазових переходах першого роду істотну роль відіграють різні домішки (бульбашки стороннього газу, пил та ін.), які сприяють утворенню нової

фази. Роль молекулярної флуктуації за наявності домішок проявляється у меншій мірі. Але у ідеально чистих речовинах фазовий перехід повністю визначається флуктуаціями, тому викладена теорія застосовується лише для чистої фази. Флуктуації у разі фазових переходів носять колективний характер, але у цьому випадку молекули здійснюють роботу, переходячи при цьому із одного енергетичного стану у інший.

Перехід із одного агрегатного стану у інший завжди перебігає у три стадії:

- утворення зародків нової фази;
- зростання зародків;
- коалісценція зародків.

Зародження нової фази, як правило, відбувається за метастабільного стану вихідної системи. Однією з простіших теорій фазового переходу є теорія Ван-дер-Ваальса.

Між молекулами діють так названі сили Ван-дер-Ваальса F , які мають своєрідний характер: на великих відстанях r між молекулами вони притягуються, на малих відстанях – відштовхуються. Якісна поведінка потенціалу $U(r)$ цих сил від r наведено на рис. 1.11. Інша особливість сил Ван-дер-Ваальса – це їх істотна залежність від відстані.

Точної та простої формули для $U(r)$ не існує. Але наближенням є потенціал Ленарда-Джонса:

$$U(r) = 4u_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1.22)$$

де u_0 , σ – постійні параметри.

Пара молекул, які наблизились на відстань r_0 , де потенціал має мінімум, можуть утворити зв'язаний комплекс. При $r > r_0$ сила F (за визначенням $F = -\partial U / \partial r$), яка діє між цими частками, має знак мінус (тобто F направлена усередину до часток). Це значить, що якщо зв'язані молекули у стані спокою розвести на деяку відстань, тому вони будуть прагнути зайняти колишнє положення за рахунок притягання. Те саме відбудеться, якщо молекули наблизити – вони будуть відштовхуватись до тієї пори, поки відстань між ними не стане рівною r_0 . У самій точці r_0 мінімуму $U(r)$ сила взаємодії дорівнює нулю, або, як стверджують у таких випадках, система знаходиться на дні потенційної ями і займає положення стійкої рівноваги. Але ця рівновага може легко порушитись із-за хаотичного теплового руху.

Існує мінімальне значення кінетичної енергії $\epsilon_{\min}$ молекул, нижче якої вони, опинившись у потенційній ямі, не можуть бути вилучені звідти без

зовнішнього впливу. Утворення комплексів зв'язаних молекул можна наближено виразити рівнянням

$$\varepsilon < \varepsilon_{\min} \approx -U(r_0). \quad (1.23)$$

Розглянемо розподіл Максвела у вигляді чисел $n(\varepsilon)$ часток на інтервал енергії ε :

$$\frac{dn(\varepsilon)}{d\varepsilon} = N \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi} \cdot (k_B T)^{3/2}} \cdot \sqrt{\varepsilon} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right), \quad (1.24)$$

$$\varepsilon = \frac{mv^2}{2}, \quad (1.25)$$

де N – повна кількість часток.

Поведінка цієї функції у правій частині при різних температурах $T_1 > T_2 > T_3$ наведена на рис. 1.12.

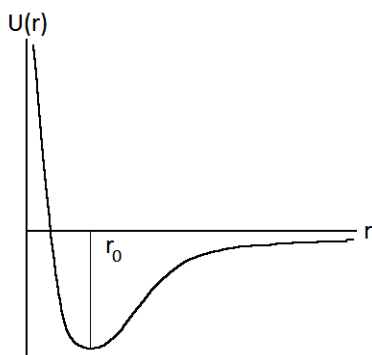


Рисунок 1.11 – Залежність потенціалу ($U(r)$) сил Ван-дер-Ваальса від відстані (r) між молекулами

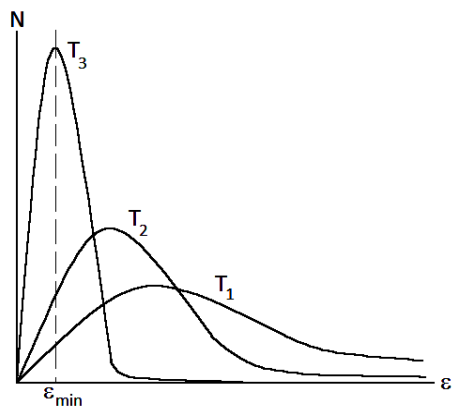


Рисунок 1.12 – Розподіл кількості часток (N) на інтервал енергії (ε) при різних температурах (T)

Якщо газ має температуру T_1 , тому кількість молекул, що мають енергію меншу $\varepsilon_{\min}$, невелике. Але їх стає більше зі зниженням температури, і вже у разі $T = T_3$ майже половина молекул мають енергію, якої достатньо для утворення стійких зв'язаних комплексів – зародків

нової фази. Комплекси, що утворилися, можуть зруйнуватись за рахунок їх зіткнення з іншими високоенергетичними молекулами, кількість яких залишається великою. Але частота утворення зародків теж значна. При подальшому зниженні температури утворення зв'язаних комплексів починає переважати над їх зникненням. Газ переходить у рідину. У рідинах картина зворотна (при утворенні твердої фази). Порівняно вузький (граничний) інтервал температури, коли флуктуації утворення зародків виникають достатньо часто, але середовище все ще залишається газом, прийнято вважати метастабільним станом [70–73].

Більш точна термодинамічна теорія, що описує зародження нової фази побудована Дж. Гіббсом і М. Фольмером. Вона враховує зменшення енергії системи при утворенні зародка внаслідок переходу речовини у термодинамічно більш стабільні стани і зростання енергії, яке пов'язане з утворення поверхні розділу «вихідна фаза – нова фаза».

При гомогенному утворенні сферичного зародка радіусу r (крапля, бульбашка) при сталих тиску і температурі зміна вільної енергії Гіббса ΔG дорівнює:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - m \Delta \mu = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4\pi r^3}{3V_m} \cdot \Delta \mu, \quad (1.26)$$

де γ – поверхневий натяг (питома вільна поверхнева енергія), Н/м; m – кількість речовини нової фази у частці (у молях); V_m – молярний об'єм речовини нової фази, м³.

Залежність $\Delta G(r)$ має максимум при $r = r_k$ (рис. 1.13), якому відповідає стан нестійкої рівноваги між зародками та вихідною фазою.

У цьому стані хімічний потенціал речовини нової фази у зародку підвищений за рахунок дії капілярного тиску $\Delta p_\gamma = 2\gamma/r$, що дорівнює його хімічному потенціалу у вихідній фазі. У частках з розміром, меншим r_k , хімічний потенціал речовини вище, ніж у вихідній фазі, та вони прагнуть зменшити свій розмір. Частки, у яких r більше r_k , мають більш низький хімічний потенціал і можуть необмежено зростати за рахунок переходу речовини на них із материнської фази. Частки з радіусом r_k тому називають критичними зародками:

$$r_k = \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_m}{\Delta \mu}. \quad (1.27)$$

Для виникнення частки необхідно витратити роботу W_k , що дорівнює одній третині її поверхневої енергії:

$$W_k = \frac{1}{3} \gamma S_k = \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3(\Delta\mu)^2}, \quad (1.28)$$

де S_k – поверхня критичного зародка.

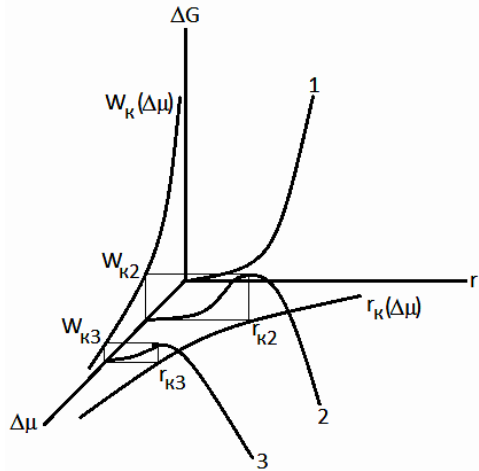


Рисунок 1.13 – Вплив глибини проникнення у метаболічну область ($\Delta\mu$) на залежність зміни термодинамічного потенціалу Гіббса (ΔG) від радіусу зародка нової фази (r), радіуса критичного зародка (r_k) и роботи його утворення (W_k): 1 – $\Delta\mu$ дорівнює 0; 2, 3 – відбувається зростання значення $\Delta\mu$

Величину W_k можна розглядати як висоту енергетичного бар'єру при зародженні нової фази (його подолання здійснюється флуктуаційним шляхом). Чим більше глибина проникнення у метаболічну область ($\Delta\mu$), тим нижче висота енергетичного бар'єру W_k . Робота утворення критичного зародка може зменшитись у разі гетерогенного зародження нової фази, наприклад, при утворенні зародка на змочуваній ним поверхні, при цьому радіус кривизни поверхні критичного зародка r_k залишається незмінним, а співвідношення робіт гетерогенного $W_k^{\text{гет}}$ і гомогенного $W_k^{\text{гом}}$ утворення критичного зародка дорівнює відношенню їх об'ємів.

При виникненні зародків на плоскій поверхні:

$$\frac{W_k^{\text{гет}}}{W_k^{\text{гом}}} = \frac{1}{4} (1 - \cos \theta)^2 \cdot (2 + \cos \theta), \quad (1.29)$$

де θ – крайовий кут вибіркового змочування, який відраховується у зародку.

Робота утворення критичного зародка у випадку гетерогенного зародження нової фази завжди нижче, ніж гомогенного, і змінюється від $W_k^{\text{гом}}$ до 0 при зміні θ від 180° до 0° . Зародження нової фази ще більше полегшується на дефектах структури поверхні (у подряпинах, порах та ін.). При гомогенному утворенні кристалічних зародків (при твердінні, кристалізації із розчину), їх форма визначається умовою Гіббса-Кюрі, мінімуму поверхневої енергії зародка $\sum \gamma_i S_i$, де S_i – питома площа i -х граней кристалу. Цій умові відповідає співвідношення Вульфа:

$$\frac{\gamma_i}{h_i} = \text{const}, \quad (1.30)$$

де h_i – відстань i -ї грані від центру кристалу.

Залежність $\Delta G(h_i)$ при утворенні кристалічних зародків подібна виразу (1.26), але чисельно коефіцієнти виявляються іншими. Часто вираз (1.26) застосовують також при розгляданні утворення кристалічних зародків, маючи на увазі під величиною γ деяке усереднене (ефективне) значення питомої поверхневої енергії зародка. При гетерогенному утворенні кристалічних зародків важливе значення має структурна відповідність зародка і матриці, на якій він утворюється. Виділення кристалічної фази на підложці з близькими параметрами їх кристалічної структури називають епітаксialним ростом. Як особливий різновид гетерогенного зародження нової фази можна розглядати виникнення двовірних зародків при кристалізації: нових атомарних (молекулярних) площин з висотою a , що дорівнює міжплощинній відстані. При цьому для зародків квадратної форми з довжиною ребра l :

$$\Delta G \cong 4\gamma a l - \frac{a l^2}{V_m} \cdot \Delta \mu, \quad (1.31)$$

критичний розмір зародка дорівнює $l_k = \frac{2\gamma \cdot V_m}{\Delta \mu}$, а робота його утворення

$W_k = \frac{4\gamma^2 a V_m}{\Delta \mu}$. Виникнення двовірних зародків може визначати швидкість

кристалізації. При зародженні нової фази у кристалічній фазі необхідно враховувати енергію інших напруг, які виникають у разі відмінності

густин вихідної фази і нової фази. У ряді випадків, особливо для високов'язких (наприклад, полімерних) систем, може бути досягнута область абсолютної нестійкості. Зародження нової фази без подолання енергетичного бар'єра можливе і при низьких температурах за рахунок виявлення квантових ефектів.

Кінетична теорія зародження нової фази – складна проблема, розгляданню якої присвячені роботи багатьох вчених. Виникненню здатного до подальшого зростання зародка з розміром, більше критичного, розглядається як флуктуаційний процес утворення термодинамічно невигідного мікростану, тобто стану, якому відповідає збільшення енергії системи.

Якщо величина $\Delta\mu$ має низьке значення, у системі виникає рівноважне розподілення зародків за розмірами, яке може бути описане рівноважною функцією розподілення:

$$f_0(r) = N_1 \exp\left(-\frac{\Delta G(r)}{k_B T}\right), \quad (1.32)$$

де N_1 – кількість місць, яке може займати центр зародка, наближено дорівнює кількості молекул у одиниці об'єму системи (іноді ураховуються деякі додаткові ентропійні ефекти).

Так як при низьких значеннях $\Delta\mu$ величина $W_k = \Delta G(r_k)$ має високе значення, ймовірність утворення критичних зародків достатньо мала, а значить неможливе утворення і термодинамічно вигідних крупних зародків, для яких $\Delta G(r) < 0$, і функція розподілення $f_0(r)$ відноситься тільки до критичних зародків. При достатньо високому значенні $\Delta\mu$ та низькому W_k поява критичних зародків стає достатньо ймовірною, а після приєднання до них однієї або декількох молекул їх зростання стає незворотнім.

У такій системі випадкові процеси збільшення і зменшення розмірів зародків ведуть до їх направленої дифузії уздовж осі розмірів до закритичного стану. При цьому встановлюється деяка стаціонарна функція розподілу зародків за розмірами $f(r)$, яка відрізняється від рівноважної $f_0(r)$. Частоту утворення закритичних зародків I (їх кількість, що виникає у одиницю часу в одиниці об'єму системи) описують виразом виду:

$$I = wzN_1 \exp\left(-\frac{W_k}{kT}\right) = wzN_1 \exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3(\Delta\mu)^2}\right], \quad (1.33)$$

де z – «нерівноважний фактор», який по Зельдовичу, пропорційний $(\gamma/kT)^{1/2}$:

$$z = \frac{f(r_k)}{f_0(r_k)}, \quad (1.34)$$

де w – «критичний фактор», що описує швидкість росту критичного зародку, а зворотну величину $1/w$ можна розглядати як час життя критичного зародку, тобто час приєднання до нього ще однієї молекули, яка переводить його у критичний стан.

Вирази для w складні і залежать від типу фазового переходу. Так, для випадку конденсації пари:

$$w = \frac{s_k P}{\sqrt{\frac{2\pi M k_B T}{N_A}}}, \quad (1.35)$$

де N_A – число Авагадро.

Істотна залежність частоти утворення зародків I від $\Delta\mu$ приводить до того, що гомогенне зародження нової фази можливе лише при достатньо високих значеннях $\Delta\mu$, після чого відбувається різке зростання I з підвищенням $\Delta\mu$. Подальше зростання надкритичних зародків може визначатись швидкістю підведення речовини із об'єму вихідної фази, швидкістю відведення тепла, що виділяється при фазовому переході, або швидкістю наросування молекул до поверхні зародка.

Оскільки $\Delta\mu$ знижується поблизу частки, що зростає, ймовірність утворення нових зародків у системі з часом зменшується. Якщо швидкість виникнення нових зародків висока, а швидкість їх зростання низька, одержуємо високодисперсну систему. Це, зокрема, можливо при введенні у систему ПАР (модифікаторів першого роду по Ребіндеру), які зменшують роботу утворення критичного зародка внаслідок зниження поверхневого натягу та ускладнюють подальше зростання часток у результаті адсорбції на їх поверхнях. Близька до монодисперсної система може бути одержана:

- у разі довготривалого підтримання у системі пересичення за рахунок повільного перебігу хімічної реакції осадження важкорозчинної речовини;
- за рахунок введення більшої кількості зародків (модифікаторів другого роду).

При вирощуванні монокристалів (наприклад, для напівпровідників або лазерної техніки) у системі постійно підтримують задане пересичення та осадження речовини ведуть на затравках.

Подальший розвиток дисперсної системи, яка утворюється при зародженні нової фази, може бути пов'язаний з перебігом процесів

коагуляції і переносу речовини від малих часток до більш великих (освальдове визрівання). Перенесення обумовлене різницею хімічного потенціалу речовин у частках різних розмірів (ефект Гіббса-Томсона). При експериментальних дослідженнях зародження нової фази у зв'язку з труднощами зміни $I(\Delta\mu)$ часто визначають критичні пересичення $\Delta\mu_k$, які відповідають межі метастабільності, тобто точці кипіння перегрітої рідини, точці роси пересиченої пари та ін. Складність експериментальних досліджень полягає у наступному:

- незначні розміри зародків, які ускладнюють їх пряме спостереження. Тому при кристалізації із розплаву використовують метод «проявлення» – вихідну фазу після витримування при використаному переохолодженні швидко доводять до температури «проявлення», при якій утворені зародки dorостають до видимих розмірів, а нові не виникають. Шляхом поділу кількості одержаних зародків на час витримки одержують швидкість зародження.

- наявність неконтрольованих процесів гетерогенного зародження нової фази, що ускладнює реалізацію гомогенного зародження, яке перебігає повільніше. Кількість сторонніх часток зменшують ретельним очищенням вихідної фази. Дуже ефективний метод малих крапель: при конденсації зразку сторонні частки потрапляють лише у деякі з крапель, викликаючи у них гетерогенне зародження нової фази. У основній масі крапель зародження носить гомогенний характер. Статистична обробка експериментів дозволяє знайти:

$$I = (V_m \cdot \bar{\tau})^{-1}, \quad (1.36)$$

де V_m – об'єм краплі; $\bar{\tau}$ – середній час очікування зародку.

Дуже високі значення $I \sim 10^{22} - 10^{31} \text{ с}^{-1}$ одержані у експериментах з кристалізації металічних плівок, у яких окремі краплі мали розміри, що приблизно дорівнюють $10^{-9} - 10^{-8} \text{ м}$.

Дослідження зародження нової фази при конденсації проводять за допомогою методики адіабатичного розширення у камері Вільсона і у надзвукових соплах, а також методом стаціонарного тепло- і масоперенесення у дифузійних камерах [74–81].

1.5.2. Вплив температури на швидкість хімічної реакції

Швидкість хімічної реакції залежить не тільки від концентрації, але і від температури. У разі синтезування пігментних часток температура чинить істотний вплив не лише на швидкість їх осадження, але і на основні

пігменті властивості (чистоту кольору, дисперсність, утворення побічного продукту та ін.)

Як показує досвід, швидкість більшості реакцій збільшується у разі підвищення температури у 2–4 рази на кожні 10°C (згідно правила Вант-Гоффа). Воно може бути застосоване лише для приблизних, орієнтовних розрахунків. Це правило не виконується при високих температурах, коли температурний коефіцієнт швидкості перестає бути постійним, наближаючись до одиниці. Але для вузького інтервалу температур правило Вант-Гоффа часто буває корисним.

Розрахунки показують, що збільшення швидкості реакції при підвищенні температури не може бути пояснене лише зростанням кількості зіткнень. Це відбувається тому, що не кожне зіткнення часток призводить до хімічної реакції. Лише тоді, коли молекули, що зіткнулись, мають певну енергію, зіткнення може бути ефективним і призвести до хімічної реакції. Ці припущення вперше були виказані А. Арреніусом. Згідно з ним, до реакції призводить зіткнення лише тих молекул, енергія яких вище певної величини E_a .

Таким чином, хімічна взаємодія здійснюється лише між молекулами, що зіткнулись та досягли певного енергетичного рівня, характерного для даної реакції, її енергетичного бар'єру. Такі молекули часто називають активними.

На основі поглядів Арреніуса була розроблена теорія активних співударів на базі молекулярно-кінетичних уявлень. Запропоновано вважати активними зіткненнями ті, у яких сумарна енергія збуджених молекул A^* і B^* , що зіткнулись, дорівнює або більше E_a . При зіткненні молекули наближаються на відстань, яка називається ефективним діаметром зіткнення $d_{\text{еф}}$ та при якому електрони і атоми однієї молекули потрапляють у поле дії електричних сил, збуджуваних частками іншої молекули. Тільки при таких умовах може відбутись розривання зв'язків у вихідних речовинах і утворення нових молекул. У першому наближенні:

$$d_{\text{еф}} = \frac{d_A + d_B}{2} \quad (1.37)$$

Усі молекули, запас енергії яких не нижче енергетичного бар'єру реакції, знаходяться у особливому стані, який прийнято називати перехідним, або станом активованого комплексу. Можна припустити, що система у такому стані характеризується тим, що у ній вже немає вихідних речовин, але і ще немає продуктів реакції; вихідні речовини переходять у продукти реакції.

На рис. 1.14 схематично показано перехід від вихідних речовин А і В до продуктів реакції С і D через стан активованого комплексу А–В.

Приймаємо середній рівень енергії молекул вихідних речовин у системі рівним E_1 , а середню енергію перехідного стану – E , тоді різниця: $E - E_1$ буде виражати енергію активації даної реакції – E_a . Енергія системи у перехідному стані максимальна, а це означає, що активний комплекс дуже нестійкий. Під час перебігу реакції він перетворюється у продукти взаємодії С і D. У розглянутому прикладі середній рівень енергії молекул продуктів реакції E_2 нижче середнього рівня енергії молекул вихідних речовин E_1 . Це означає, що процес перебігає з виділенням енергії (реакція екзотермічна).

Середній рівень енергії молекул продуктів реакції E_2 може бути вище середнього рівня енергії молекул вихідних речовин E_1 (рис. 1.15).

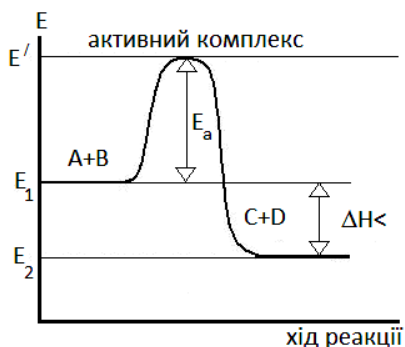


Рисунок 1.14 – Зміна енергії (E) під час екзотермічної реакції

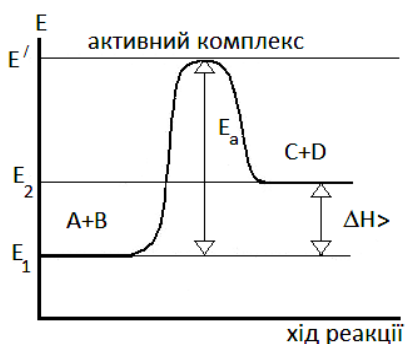


Рисунок 1.15 – Зміна енергії (E) під час ендотермічної реакції

Процес перебігає з поглинанням енергії (реакція ендотермічна). Різниця $E_2 - E_1$ дорівнює тепловому ефекту процесу ΔH .

Залежність константи швидкості реакції від температури була представлена Арреніусом у наступному вигляді:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (1.38)$$

де k_0 – передекспоненційний множник, який не залежить від температури; E_a – енергія активації, Дж/моль.

У хімічній кінетиці часто використовують рівняння Арреніуса у логарифмічній формі:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (1.39)$$

або

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{2,303RT} \quad (1.40)$$

З рівнянь (1.39) і (1.40) слідує, що залежність $\ln k - \left(\frac{1}{T}\right)$ має лінійний характер (рис. 1.16).

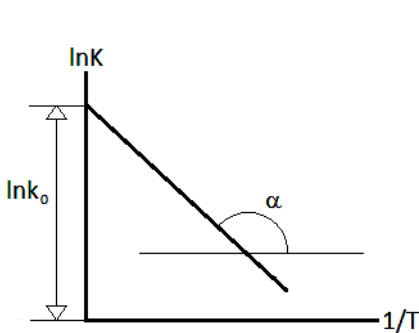


Рисунок 1.16 – Залежність логарифма константи швидкості ($\ln k$) хімічної реакції від зворотної температури ($1/T$)

Лінійна залежність $\ln k - \left(\frac{1}{T}\right)$

дозволяє визначити енергію активації E_a за тангенсом кута нахилу прямої $\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_a}{R}$ та передекспоненційний множник k_0 за відрізком, який відсікає пряму на осі ординат, якщо $1/T=0$.

Диференціюючи рівняння (1.39) за температурою, одержуємо:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (1.41)$$

Величина $\frac{E_a}{RT^2} > 0$, логарифм константи швидкості, а отже, і сама константа з підвищенням температури зростає. Енергію активації можна також знайти з рівняння (1.42), проінтегрувавши його від T_1 до T_2 :

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{E_a}{RT^2} dT = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right) \quad (1.42)$$

або

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{4,575} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right) \quad (1.43)$$

З рівняння (1.43) можна визначити величину енергії активації, якщо відомі значення констант швидкості реакції при двох температурах T_1 і T_2 [82–84].

На основі таких даних можна прогнозувати осадження пігментних часток при будь-яких технологічних параметрах та розробити керований процес одержання пігменту з заданими властивостями для його подальшого застосування у різних галузях науки і техніки.

1.6. Фізико-хімічні основи осадження окисів і гідроокисів заліза у розчинах

Нерозчинні окиси, оксигідроокиси і гідроокиси металів представляють собою великий клас речовин, які широко використовують у промисловості у якості неорганічних пігментів, носіїв активної фази у каталізаторах і сорбентах, при виготовленні керамічних і магнітних матеріалів.

Автором [85] доведено, що саме стадії формування зародків у золях закладають фазовий склад, морфологію, розмір і однорідність часток, які утворюються, та обумовлюють галузь їх застосування. Отже, питання зародкоутворення, а також подальше зростання і старіння первинних часток є визначним при одержанні матеріалів із заданими фізико-хімічними властивостями.

Завдяки своїм фізико-хімічним властивостям окиси і гідроокиси заліза є одними з найбільш широко розповсюджених типів неорганічних матеріалів, вироблених у промисловості. Усі сполуки заліза(III) мають жовтий, червоний або коричневий колір, завдяки інтенсивному поглинанню світла у короткохвильовій області спектра. Можливість одержання з розповсюдженої сировини матеріалів із широкою колірною гамою, що відрізняються високою світлостійкістю, термостабільністю і нетоксичністю, обумовила широке застосування залізооксидних порошків як неорганічних пігментів [86].

При одержанні дисперсних і важко розчинних окисних сполук багатьох металів, як змінної, так і постійної валентності, широко застосовується лужний або термічний гідроліз водних розчинів, приготованих із солей металів або інших їх сполук, розчинних у воді [87].

У загальному випадку під гідролізом розуміють реакції обмінного розкладання між водою та відповідною сполукою.

При лужному гідролізі осадження нерозчинних гідроокисів досягається за рахунок зменшення кислотності розчину при додаванні лужного агента. При термічному гідролізі збільшення константи швидкості

реакції з підвищенням температури обумовлене ендотермічним характером реакції гідролізу [7].

Лужний гідроліз має істотні недоліки, обумовлені самим методом синтезу:

1. У результаті нерівномірного розподілу лужного агента в реакційному середовищі у початковий момент його введення розчин стає локально-неоднорідним. У ньому утворюються області з надлишком і недостатньою кількістю лужного агента, а, отже, і з різною концентрацією іонів водню. В останньому випадку стан іонів металу в областях розчину та умови утворення твердої фази може суттєво різнитися, тому кінцевий продукт характеризується високим ступенем полідисперсності та неоднорідністю хімічного і фазового складу.

Для зменшення неоднорідності розподілу лужного агента у реакційному середовищі при лужному гідролізі його дозування виконують при інтенсивному перемішуванні розчину або використовують газоподібний аміак, що розподіляється у об'ємі більш рівномірно, ніж водні розчини лугів.

2. У процесі лужного гідролізу відбувається закономірна зміна іонного складу розчину: іони металу гідролізують, і з розчину переходять у конденсований стан, а концентрація продукту реакції лужного гідролізу – зростає. При певному співвідношенні активностей зазначених компонентів розчину продукти реакції можуть впливати на процеси кристалоутворення окисних сполук металу, що проявляється у гальмуванні зростання кристалів.

3. Як правило, для досягнення максимальної швидкості гідролізу лужний агент подається у надлишку стосовно його стехіометричної кількості, необхідної для реакції гідролізу [2].

У разі термічного гідролізу за рахунок рівномірного прогрівання реакційного середовища вдається виключити локальні пересичення у системі, а підбором температури і концентрації вихідного розчину досягти оптимальних пересичень. Разом з тим, оскільки реакція гідролізу супроводжується збільшенням кислотності розчину, що у свою чергу приводить до зменшення константи швидкості реакції, тому для досягнення високих швидкостей кристалоутворення температуру підтримують на кілька десятків градусів вище оптимальної.

При термічному гідролізі, так само як і при лужному, у процесі синтезу відбувається зміна іонного складу розчину (підвищується концентрація кислоти), що з урахуванням залежності складу гідроксокомплексів від кислотності розчину може викликати як гальмування зростання кристалів, так і утворення змішаних за аніонним

складом домішкових фаз. Для цього необхідно варіювати температурою реакційного середовища таким чином, щоб константи гідролізу при синтезі суттєво не змінювали свого значення [14, 88].

Зокрема, для водних розчинів солей заліза(II) у інтервалі рН, обмеженому значеннями 1,5 (нижня межа рН розчину, при якій вдається синтезувати важкорозчинні сполуки заліза(III) методом окиснення) і 6–6,5 (початок гідролітичного осадження гідроокису заліза(II) з розчину солей заліза(II)), виділяються три відрізки, що відрізняються один від одного складом твердих продуктів синтезу.

Перший відрізок ($1,5 < \text{pH} < 2$) характеризується утворенням у процесі окиснення сполук заліза(III), змішаних за аніонним складом. При окисненні розчину сульфату заліза(II) у зазначеному інтервалі рН утворюється H^+ -форма ярозиту, а при додаванні у розчин сульфату заліза(II) сульфату амонію – NH_4^+ -форма ярозиту. Поряд з H^+ -формою ярозиту може утворюватися основний сульфат заліза(III) складу $\text{Fe}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}$, масова частка якого монотонно зростає зі збільшенням кислотності розчину.

На другому відрізку ($2 < \text{pH} < 4,5$) утворюються оксидні, у тому числі гідратовані сполуки заліза(III): гідроокис заліза(III), оксигідроокиси заліза(III) α - і γ -модифікацій, а також окис заліза(III) α -модифікації.

Третій відрізок рН розчину ($4,5 < \text{pH} < 6\text{--}6,5$) характеризується можливістю утворення при певних параметрах поряд з оксидними сполуками заліза(III) також і змішаного окису заліза(II) і заліза(III) складу Fe_3O_4 .

Отже основним параметром, який характеризує процес гідролізу неорганічних солей заліза у водних розчинах (швидкість і рівновагу реакції гідролізу), є рН цих розчинів [88–90].

Описання механізму хімічної реакції проводять на основі дедуктивного методу, тобто на основі результатів вивчення хімічного явища будують висновки про окремі стадії хімічної взаємодії. Знання механізму дає можливість керувати реакціями, планувати і здійснювати нові хімічні процеси, дозволяє проводити синтез нових речовин і одержувати відомі сполуки новими способами [91].

Процес гідролізу заліза(II) проходить у два етапи. Іони заліза(II) у воді східчасто утворюють зв'язки з гідроксоіонами:



Рівновагу першого етапу утворення гідроксозв'язку описують константою стійкості:

$$K_1 = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})^+]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]}, \quad (1.45)$$

де K_1 – константа стійкості першого етапу гідролізу; $[\text{Fe}(\text{OH})^+]$, $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{OH}^-]$ – концентрації іонів.

Звідси, концентрація гідроксоформи $[\text{Fe}(\text{OH})^+]$ буде дорівнювати:

$$\text{Fe}(\text{OH})^+ = K_1 [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-] \quad (1.46)$$

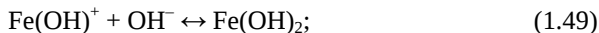
Рівновага у системі встановлюється у відповідності з добутком розчинності (ДР), який дорівнює:

$$\text{ДР} = [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 \quad (1.47)$$

Приймаючи до уваги наведене вище, можна розрахувати концентрацію гідроксоформи $[\text{Fe}(\text{OH})^+]$ за наступним рівнянням:

$$[\text{Fe}(\text{OH})^+] = K_1 \cdot \frac{\text{ДР}}{[\text{OH}^-]} \quad (1.48)$$

Для другого етапу гідролізу рівняння рівноваги можна записати у наступному вигляді:



$$K_2 = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2]}{[\text{Fe}(\text{OH})^+] \cdot [\text{OH}^-]}; \quad (1.50)$$

$$[\text{Fe}(\text{OH})_2] = K_1 \cdot K_2 [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-] \quad (1.51)$$

де K_2 – константа стійкості другого етапу гідролізу.

При цьому загальна концентрація іонів металу для цієї реакції записується таким чином:

$$\begin{aligned} C_m &= [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})^+] + [\text{Fe}(\text{OH})_2] = \\ &= \text{ДР} \cdot \frac{1 + K_1 \cdot [\text{OH}^-] + K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{OH}^-]^2}{[\text{OH}^-]^2} \end{aligned} \quad (1.52)$$

Тоді мольні долі окремих гідроксокомплексів заліза записують наступним чином:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{C_M} = \frac{1}{1 + K_1 \cdot [\text{OH}^-] + K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{OH}^-]^2}; \quad (1.53)$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})^+]}{C_M} = \frac{K_1 \cdot [\text{OH}^-]}{1 + K_1 \cdot [\text{OH}^-] + K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{OH}^-]^2} \quad (1.54)$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2]}{C_M} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{OH}^-]}{1 + K_1 \cdot [\text{OH}^-] + K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{OH}^-]^2} \quad (1.55)$$

Таким чином, мольні долі окремих гідроксокомплексів визначаються значеннями констант стійкості відповідних ступенів рівноваги і концентрацій вільних ОН-груп. Беручи до уваги значення ступеневих констант стійкості (для гідроксида заліза(II): $K_1 = 3,6 \cdot 10^5$, $K_1 K_2 = 5,8 \cdot 10^9$ [92]) та задаючи концентрацію $[\text{H}^+]$ або $[\text{OH}^-]$, можна визначити долі окремих форм гідроксокомплексів заліза(II) при різних значеннях рН розчину. Графічна залежність розподілення гідроксокомплексів заліза(II) від рН реакційного середовища наведена на рис. 1.17.

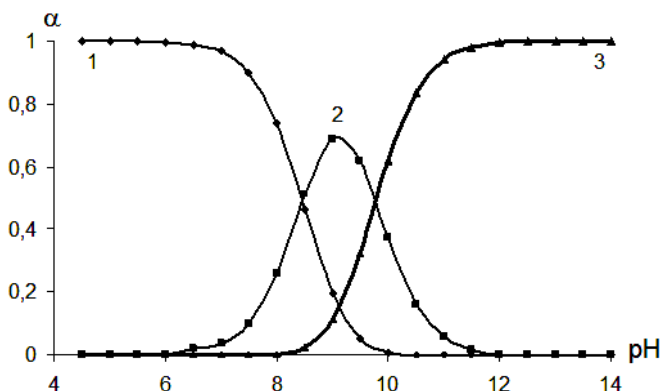


Рисунок 1.17 – Залежність виходу різних гідроксокомплексів заліза(II) у розчині солей заліза (α , мол. долі) від рН розчину:

1 – Fe^{2+} ; 2 – $\text{Fe}(\text{OH})^+$; 3 – $\text{Fe}(\text{OH})_2$

Із графічної залежності (рис. 1.17) можна зробити висновки про те, що гідроліз заліза(II) на першому етапі починається при рН = 5,0 і більш повно

перебігає при $pH = 7,5$, pH початку осадження гідроокису заліза(II) дорівнює 7,0, а pH повного осадження знаходиться у межах 9,0–14,0 [93].

Процес гідролізу заліза(III) проходить у три етапи. Схема розрахунку аналогічна розрахунку умов гідролізу заліза(II).

Для першого етапу гідролізу рівняння рівноваги записують наступним чином:



$$K_1 = \frac{[Fe(OH)^{2+}]}{[Fe^{3+}] \cdot [OH^{-}]} \quad (1.57)$$

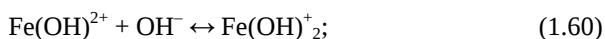
Рівновага у системі встановлюється у залежності від добутку розчинності, який дорівнює:

$$DP = [Fe^{3+}] \cdot [OH^{-}]^3 \quad (1.58)$$

Тоді концентрацію гідроксиформи $[Fe(OH)^{2+}]$ можна визначити за наступним рівнянням:

$$[Fe(OH)^{2+}] = K_1 \cdot \frac{DP}{[OH^{-}]^2} \quad (1.59)$$

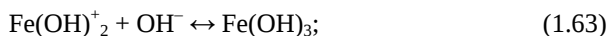
Для другого етапу гідролізу рівняння рівноваги виглядають так:



$$K_2 = \frac{[Fe(OH)_2^{+}]}{[Fe(OH)^{2+}] \cdot [OH^{-}]} ; \quad (1.61)$$

$$[Fe(OH)_2^{+}] = K_1 \cdot K_2 \cdot \frac{DP}{[OH^{-}]} \quad (1.62)$$

Аналогічно можна записати рівняння третього етапу гідролізу:



$$K_3 = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{[\text{Fe}(\text{OH})_2^+] \cdot [\text{OH}^-]} ; \quad (1.64)$$

$$[\text{Fe}(\text{OH})_3] = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \text{ДР} \quad (1.65)$$

При цьому загальна концентрація іонів металу:

$$\begin{aligned} C_m &= [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] + [\text{Fe}(\text{OH})_3] = \\ &= \text{ДР} \cdot \frac{1 + K_1 \cdot [\text{OH}^-] + K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{OH}^-]^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [\text{OH}^-]^3}{[\text{OH}^-]^3} \end{aligned} \quad (1.66)$$

Тоді мольні долі окремих гідроксокомплексів заліза(III) виражають наступним рівняннями:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{C_m} = \frac{1}{1 + K_1 \cdot [\text{OH}^-] + K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{OH}^-]^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [\text{OH}^-]^3} \quad (1.67)$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]}{C_m} = \frac{K_1 \cdot [\text{OH}^-]}{1 + K_1 \cdot [\text{OH}^-] + K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{OH}^-]^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [\text{OH}^-]^3} \quad (1.68)$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2^+]}{C_m} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{OH}^-]^2}{1 + K_1 \cdot [\text{OH}^-] + K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{OH}^-]^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [\text{OH}^-]^3} \quad (1.69)$$

$$\alpha_3 = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{C_m} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [\text{OH}^-]^3}{1 + K_1 \cdot [\text{OH}^-] + K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{OH}^-]^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [\text{OH}^-]^3} \quad (1.70)$$

Беручи до уваги значення ступеневих констант стійкості (для гідроокису заліза(III): $K_1 = 4,7 \cdot 10^{11}$, $K_1 \cdot K_2 = 1,47 \cdot 10^{21}$, $K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 4,67 \cdot 10^{30}$ [92]) та задаючи концентрацію $[\text{H}^+]$ або $[\text{OH}^-]$, можна визначити долі окремих форм гідроксокомплексів заліза(III) при різних значеннях рН розчину (рис. 1.18).

Залежність на рис. 1.18 вказує на те, що гідроліз заліза(III) починається при рН = 2,5–3,0, а при рН = 5,5–6,0 осадження відбувається повністю. Зі збільшенням концентрації солі від 10^{-5} до 10^{-3} М доля осадження гідроокису заліза(III) значно підвищується. При цьому значення рН максимального осадження зменшується у сторону більш розбавлених розчинів. У результаті гідролізу коагулянтів на кожній стадії виділяється еквівалентна кількість іонів гідроксонію, що сприяє утворенню кислого

середовища, якщо іони гідроксонію не зв'язати у недисоційовані сполуки, тому гідроліз припиниться на першій стадії [93].

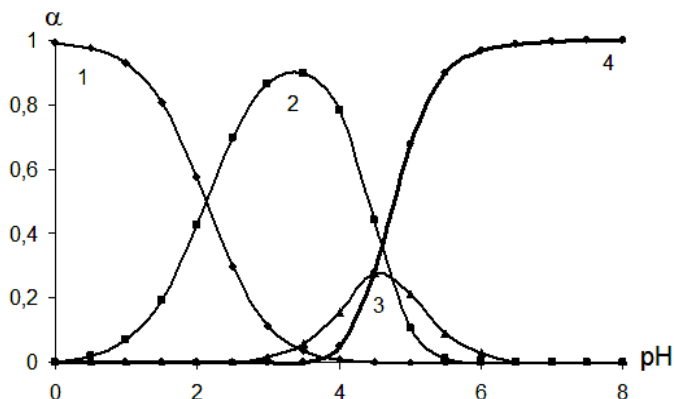


Рисунок 1.18 – Залежність виходу різних гідроксокомплексів заліза(III) у розчині солей заліза (α , мол. долі) від pH розчину:
1 – Fe^{3+} ; 2 – $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$; 3 – $\text{Fe}(\text{OH})^{+}$; 4 – $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Важливим параметром, який характеризує глибину перебігання гідролізу, є ступінь утворення гідроксокомплексів $\bar{n}$:

$$\bar{n} = \frac{C_A - [A]}{C_{\text{Me}}} \quad (1.71)$$

де A – середня кількість лігандів, які зв'язані з центральною групою Me .

З урахуванням рівнянь (1.67–1.70) можна записати вираз (1.71) у наступному вигляді:

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^N n \cdot \alpha_n \quad (1.72)$$

Криві утворення гідроксокомплексів заліза(III) наведені на рис. 1.19.

При малих концентраціях (менше 10^{-4} М) вигляд кривої $\bar{n} = f(\text{pH})$ не залежить від концентрації заліза(III) і є функцією лише від $[\text{H}^+]$.

Гранична крива (1) відповідає утворенню тільки мономерних форм та має назву «одноядерного бар'єру» [85].

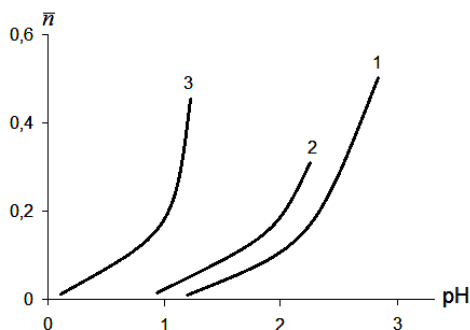


Рисунок 1.19 – Криві утворення гідросокомплексів заліза(III) при різних вихідних концентраціях: 1 – 10^{-4} моль/дм³; 2 – 10^{-2} моль/дм³; 3 – 1,0 моль/дм³

1.6.1. Старіння (визрівання) кристалічних осадів

Для кристалічних осадів старіння (визрівання) є дуже важливою стадією, яка триває кілька годин (до наступного дня). Коли осад знаходиться під маточним розчином, відбувається ряд процесів, які призводять до укрупнення та удосконалення кристалів, одержання їх у чистому вигляді, практично у вільній від домішок формі. Причиною укрупнення кристалів є висока розчинність кристалів малих розмірів у порівнянні з розчинністю більш крупних кристалів (рис. 1.20).

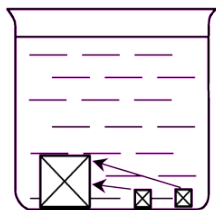


Рисунок 1.20 – Схема визрівання осадів

Подібне підвищення розчинності зі зменшенням розмірів кристалів пояснюється поверхневим натягом, що прагне сильніше зменшити поверхню зіткнення розчину з осадом. У результаті малі кристали розчиняються, потім розчинена речовина відкладається на поверхні крупних кристалів, а осадні поступово зростають. Цей процес прискорюється у разі підвищення температури розчину або при його перемішуванні.

При старінні кристалічного осаду відбувається також удосконалення форми кристалів. Причиною цього є те, що при витримуванні осаду під маточним розчином між ними встановлюється динамічна рівновага. Одні іони переходять у розчин з поверхні осаду, а інші – осаджуються на поверхні кристалів осаду. Іони кристалічної решітки, що знаходяться на «неудосконалених» місцях поверхні осаду, переходять у розчин і потім осаджуються у вузлах більш «удосконаленого» кристалу. Відбувається

перекристалізація осаду. Удосконалення форми кристалів сприяє підвищенню чистоти осаду.

Існує ряд уявлень про механізм і умови утворення різних кристалічних форм гідроокису заліза, який одержують методом осадження:

- свіжоосаджений гідроокис заліза представляє собою аморфний гель з розмірами часток 1–3 нм;

- аморфні частки гідроокису заліза утворені з полімерних ланцюгів;

- гелі гідратів окису заліза це дуже малі кристали окису або гідроокису заліза, які містять значну кількість адсорбованої води;

- свіжоосаджений гель заліза є частково кристалічною фазою, яка близька до структури $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$;

- при осадженні спочатку утворюється рентгеноаморфний окис заліза, який у подальшому розчиняється і у залежності від pH середовища кристалізується у вигляді $\alpha\text{-FeOOH}$ або $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При низьких pH та високих температурах утворюється $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а при високих pH і низьких температурах – $\alpha\text{-FeOOH}$;

- свіжоосаджений гідроокис заліза представляє собою слабо кристалізовану рентгеноаморфну фазу $\alpha\text{-FeOOH}$, із якої при старінні може утворитись як кристалічний гетит, так і гематит.

Автори [94] направили свої дослідження на вивчення генезису гідроокису заліза починаючи з моменту осадження і закінчуючи термічним обезводненням з метою з'ясування закономірностей процесів кристалізації і умов одержання тієї чи іншої морфологічної і кристалічної структури гідроокису і окису заліза.

Результати мають значний практичний інтерес та були систематизовані у вигляді схеми (рис. 1.21), яка відображає зміну у морфологічній та кристалічній структурах, що відбувається у процесі осадження, старіння та термічного обезводнення гідроокису заліза з його переходом у окис.

По мірі старіння слабо кристалізований гідроокис поступово переходить у кристалічний стан. Такий механізм кристалізації властивий більшості колоїдних важкорозчинних систем. Зміна морфологічної і кристалічної структури, а також ступеню кристалічності відбувається по різному у залежності від pH і температури маточного розчину.

При низьких pH та температурах кристалізація перебігає дуже повільно. Але вже через 10 діб можна було встановити кристалічну форму осаду $\alpha\text{-FeOOH}$.

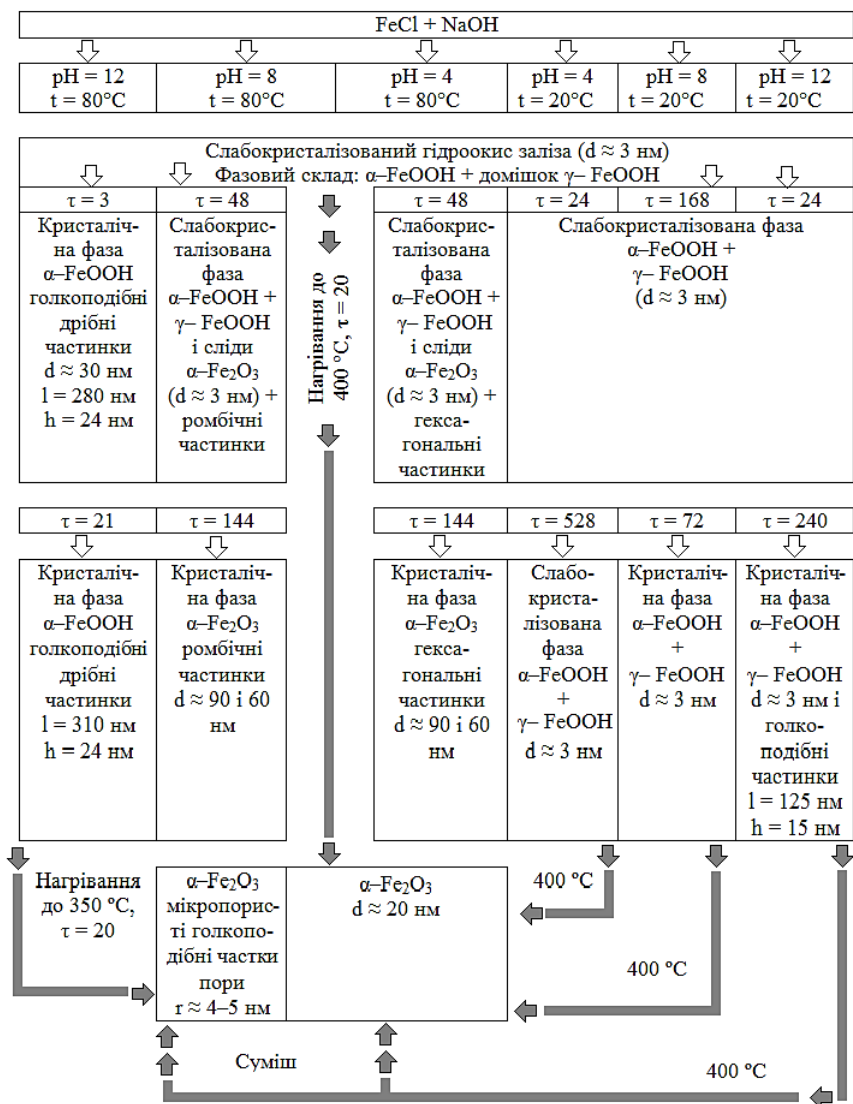


Рисунок 1.21 – Схема зміни морфологічної і кристалічної структури гідроокису і окису заліза у процесі утворення при різних умовах синтезу: τ – час старіння у маточному розчині, починаючи від попередньої стадії, год; прозорі стрілки – процес у маточному розчині; темні стрілки – процес у твердій висушеній фазі

При високих значеннях рН, вже після першої доби старіння, можна спостерігати крупнокристалічну фазу у якій поряд з мілкими частками знаходились голкоподібні частки. Кількість останніх по мірі старіння стрімко зростала за рахунок зменшення кількості часток малих розмірів.

Підвищення температури старіння призводить до прискорення процесів кристалізації та обезводнення моногідратних форм, утворення нових кристалічних і морфологічних структур (α -Fe₂O₃).

РОЗДІЛ II

ОКИСИ І ГІДРООКИСИ ЗАЛІЗА

У наш час окиси і гідроокиси заліза є одними з найбільш розповсюджених порошкових матеріалів, які широко використовуються у виробництві неорганічних пігментів. Окиси та гідроокиси заліза часто зустрічаються у природі у вигляді компоненту червоних глин (Додаток 4).

Глини використовують у виробництві кераміки, паперу, резини, каталізаторів та ін. Хімічний склад глин коливається у широких межах. Найбільш характерні глини містять у своєму складі (у %, мас.):

- кремнезему – 46–85;
- глинозему – 10–35;
- окису заліза – 0,2–10;
- двоокису титану – 0,2–1,5;
- окисів лужних металів – 0,1–6;
- сірчаного ангідриду – 0–0,5.

Наявність залізних домішок (окису і гідроокису заліза, лімоніту, піриту, сидериту) надає гартованим виробам колір від світло-кремового до червоно-бурого. Глини з підвищеним вмістом фарбуючих окисів заліза слугують природними пігментами:

- до 25% гідроокису заліза – жовта охра;
- до 40% окису заліза – червона охра;
- до 60% окису заліза – яскраво-червоний сурик.

Синтетичні залізооксидні пігменти, які одержують з більш чистої залізовмісної сировини, відрізняються від природних високим вмістом оксидних сполук заліза, чистим кольором, високою дисперсністю, фарбуючою здатністю, відсутністю абразивних домішок та легкою диспергованістю у плівкоутворювачах і полімерах. В останній час вони витісняють природні залізооксидні пігменти.

Розрізняють три основних види залізооксидних пігментів: жовті, червоні і чорні, які відрізняються кольором, складом і структурою.

Жовтий залізооксидний пігмент являє собою оксигідроокис заліза α -FeOОН (гетит) у вигляді голкових часток, які мають різні відтінки кольору у залежності від їх розміру:

- тьмяно-жовті – $< 0,2$ мкм;
- яскраво-жовті – $0,3$ – $0,4$ мкм;
- жовті високої інтенсивності – $0,5$ – $0,8$ мкм;
- темно жовті – > 2 мкм.

Червоний залізооксидний пігмент являє собою окис заліза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит), який має наступні відтінки у залежності від розміру часток:

- оранжево-червоні – 0,2–0,4 мкм;
- червоні – 0,4–0,6 мкм;
- малиново-червоні – 1,0–1,5 мкм;
- пурпурно-фіолетові – 2–3 мкм.

Червоні пігменти одержують різними способами, у тому числі, прожарюванням жовтих залізооксидних пігментів при температурі 400–700°C.

Чорні залізооксидні пігменти це частки розмірами 0,25–0,5 мкм, які містять > 18%, мас. FeO. Їх теж можливо одержувати прожарюванням жовтих залізооксидних пігментів у температурному інтервалі 800–900°C.

Характерні властивості залізооксидних пігментів наведено у табл. 2.1. Залізооксидні пігменти характеризуються широкою гамою кольорів, високою фарбуючою здатністю, хімічною стійкістю, стійкістю до атмосферно-кліматичних умов, токсикологічною безпекою та відносно малою ціною, що робить їх незамінними у багатьох галузях промисловості. Найбільшими галузями застосування є фарбування будівельних матеріалів, виготовлення фарб, покриттів та полімерів, а також виробництво оксидних тюнерів, кераміки, каталізаторів і магнітоносіїв [88, 95].

Таблиця 2.1 – Склад і властивості синтетичних залізооксидних пігментів

Колір	Хімічний склад (структура)	Густина, г/см ³	Покривність, г/м ²	Маслоємність, г/100 г	pH водної витяжки	Термостійкість, °C
Жовтий	$\alpha\text{-FeOON}$ (гетит)	3,80	12–20	35–70	3,5–7,0	150
Червоний	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит)	4,90	6–8	25–35	5,5–7,0	850
Чорний	$\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (магнетит)	4,73	10	6–7	6,0–7,0	180

2.1. Промислові методи одержання залізооксидних пігментів

У кінці XIX століття розпочато випуск синтетичних залізооксидних пігментів, які істотно відрізняються від природних чистотою кольору та дисперсністю. Завдяки хімічній модифікації, варіюванню сировинними матеріалами і умовами синтезу сьогодні випускають широкий асортимент жовтих, оранжевих, червоних, коричневих і чорних залізооксидних

пігментів для багатьох галузей промисловості. Залізооксидні пігменти представляють собою групу продуктів, яка постійно удосконалюється у відповідності до потреб процесів виробництва і застосування, а також налічує більше 100 років промислового випуску.

Безперечним лідером серед виробників неорганічних пігментів є німецька компанія Lanxess, яка у недавньому минулому входила до складу концерну Bayer. Lanxess випускає залізооксидні пігменти під торговою маркою Bayferrox – пігменти «преміум класу», причому висока ціна продукту компенсується високою якістю та більш низькою витратою пігменту. Торгова марка має успіх на Українському ринку будівельних матеріалів, наприклад її продукцію широко використовує крупний виробник облицювальної цегли на Україні – завод Літос [96].

У 2008 році ринок пігментів в Україні досяг рівня 15,2–15,4 тис. тон. Залізооксидні пігменти займають близько 77% ринку – 12 тис. тон, органічні – 0,4–0,5 тис. тон і стільки ж інші пігменти. Крупні вітчизняні виробники кольорових неорганічних пігментів – «Сумхімпром», «Кримський Титан», «Криворізький Суриковий Завод». Доля імпорту на ринку не перевищує 55%.

По приблизним оцінкам поставки імпортних пігментів на український ринок у 2008 році склали близько 8400 тон. З них 58% це залізооксидні пігменти з Німеччини, Чехії, Колумбії, Польщі і Китаю. У першому півріччі 2008 року після підвищення цін на традиційно дешеві китайські пігменти на 30–40%, а європейські – на 5–10%, різниця у ціні між ними скоротилась на 25–30% і вітчизняні виробники лакофарбових і цементних матеріалів почали віддавати перевагу більш якісним пігментам європейських виробників.

У 2009 році ціни на пігменти вирости приблизно на 60%. Перше півріччя 2009 року для залізооксидних пігментів змінилось різким падінням продажу у секторі цементних виробів у 4–5 разів, зменшилось у 1,5 рази споживання у виробництві лакофарбових матеріалів [97].

У 2010 році відбулося суттєве підвищення попиту на пігменти. У той же час вирости ціни на сировину, для виробництва пігментів, а також подорожчання пов'язане з приведенням у відповідність екологічного та хімічного законодавства. У 2011 році складності з доставками скоротились, а потужності виробництва деяких сировинних компонентів підвищились.

При цьому основною тенденцією ринку є підвищення попиту на високоякісні, теплочуттєві пігменти і пігменти зі специфічними властивостями. Високоякісні пігменти підвищують довговічність і покривність покриттів, спеціальні пігменти забезпечують особливий блиск

та відмінні колірні характеристики, теплочуттєві пігменти регулюють споживання сонячної енергії.

Є припущення, що у найближчий час будуть помітно розвиватись такі сегменти ринку, як виробництво косметичних засобів і спеціальних продуктів, а також автомобільний, архітектурний сектори і сектор друкарських фарб. Тенденції до виробництва більш ефективних і негабаритних автомобілів, яка існує на автомобільному ринку, може стати причиною зниження споживання лакофарбових матеріалів і підвищення вимог до кольору, що у свою чергу буде сприяти зростанню споживання високоякісних і специфічних пігментів [98].

Аналітична компанія Ceresana прогнозує, що світовий ринок пігментів, до 2018 року, досягне прибутку більше 45 мільярдів доларів. Компанія Ceresana очікує, що у найближчі роки, значний вплив на динаміку ринку пігментів будуть чинити країни Азіатсько-Тихоокеанського регіону.

Попит на різні типи пігментів, у окремих регіонах змінюється по різному. Наприклад, саме високе зростання попиту на залізооксидні пігменти зафіксовано на ринках Північної Америки і Західної Європи, а на інших ринках – на двоокис титану [99].

З вище наведеного можна зробити висновок, що розвиток вітчизняного ринку пігментів є актуальним завданням сьогодення. А модернізація технології одержання залізооксидних пігментів дозволить одержувати екологічні продукти високої якості та конкурентоспроможні на світовому ринку.

2.1.1. Порівняльна характеристика методів одержання жовтих залізооксидних пігментів

Промисловий інтерес представляють осаджувальні методи виробництва жовтих залізооксидних пігментів. Залізо(II) осаджують лужними агентами з послідовним окисненням утвореної суспензії та одержанням сполук заліза(III), що являють собою кінцевий продукт у вигляді жовтого залізооксидного пігменту. Можливо і проміжним продуктом для отримання червоних пігментів або магнітних порошоків. У такому разі стадія осадження доповнюється стадією послідовного термічного оброблення (рис. 2.1) [100, 101].

Спосіб Пеннімана

Спосіб широко розповсюджений за кордоном. Його використовують такі фірми як «Bayer» (Німеччина), «Magnox Inc.» (США), «Hardillia

Chemicals Ltd.» (Індія). Цей спосіб є двостадійним. На першій стадії, шляхом осадження і послідовним окисненням сполук заліза(II), одержують кристалічні частки сполук заліза(III), які слугують затравними для другої стадії процесу (рис. 2.2).



Рисунок 2.1 – Одержання залізооксидних пігментів

Для цього у реактори синтезу затравки (1 та 2) завантажують розчин сульфату заліза(II) із апарату (3), воду і розчин гідроокису натрію із баку (4). Частково осаджують гідроокис заліза(III), який окиснюється киснем повітря до гідроокису заліза(III).

На другій стадії синтезу одержану суспензію затравки переносять у реактори зростання пігментних часток (6–13), туди за допомогою кран-балки зі складу подають металічне залізо із контейнеру (5), після чого реакційну масу нагрівають гострим паром до необхідної температури і окиснюють киснем повітря протягом 36–48 годин.

При веденні процесу згідно з технологічним регламентом зростання мілких затравних часток до пігментних розмірів відбувається без утворення побічних продуктів корозії заліза. Готову суспензію пігменту перекачують у збірник і фільтрують на фільтрпресі. Маточний розчин, який містить 15 г/дм³ сульфату натрію і близько 30 г/дм³ сульфату заліза, відділяють і утилізують. Пасту пігменту безпосередньо на тканині фільтру відмивають водою, промивну воду можна скидати у міську каналізацію. Відмиту пасту сушать у сушарці. Готовий пігмент пакують у паперові мішки або у резинокордні контейнери.

Даний процес дозволяє одержувати як жовтий (α -FeOOH), так і червоний (α -Fe₂O₃) пігмент шляхом зміни умов синтезу. При цьому частки гетиту можуть бути використані у якості проміжної речовини для одержання магнітних порошків.

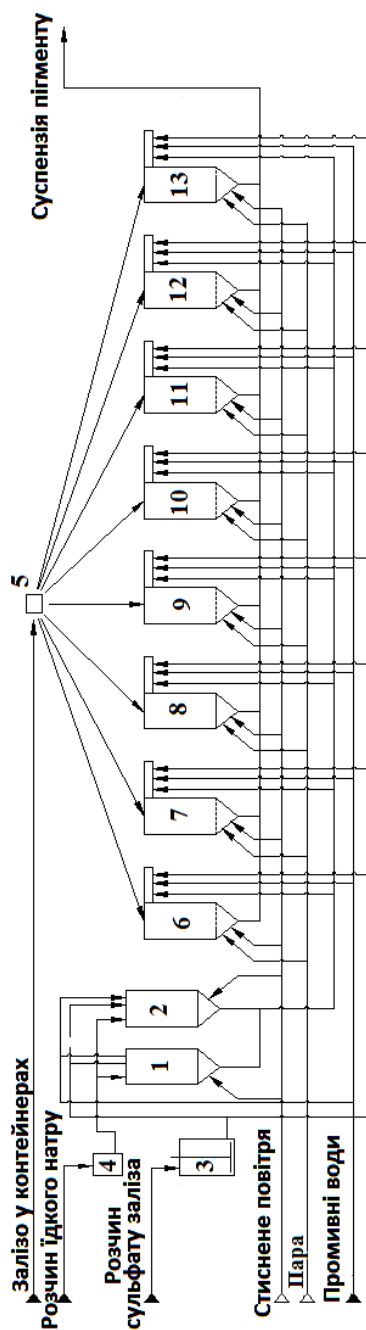


Рисунок 2.2 – Технологічна схема синтезу

жовтого залізооксидного пігменту способом Пеннімана: 1, 2 – реактори синтезу заправки; 3 – ємність з розчином сульфату заліза; 4 – ємність з розчином гідрооксиду натрію; 5 – контейнер з металічним залізом; 6–13 – реактори зростання пігментних часток

Подальше термооброблення у м'яких умовах, яке зберігає розмір і форму вихідних анізотропних часток α -FeOOH, дозволяє одержати порошок γ -Fe₂O₃ з високими магнітними характеристиками.

Спосіб Мартіна

Цей спосіб промислово реалізований у широкому масштабі у Росії та Україні. Він оснований на використанні у якості осаджувача аміаку, застосування якого обґрунтоване необхідністю м'якого режиму нейтралізації – лише у цих умовах можна одержати продукт високої якості.

М'який режим нейтралізації забезпечується значним розведенням газоподібного аміаку повітрям, так щоб у місці його контакту з реакційною масою не виникало місцевого перевищення величини рН.

Можливо також використовувати у якості осаджувача аміачної води або карбаміду. Карбамід здатен розчинятись у реакційному середовищі, не вступаючи у взаємодію з ним, рівномірно розподіляючись у об'ємі. При цьому відбувається повільний гідроліз з утворенням іонів амонію та м'який режим нейтралізації без місцевого підвищення величини рН [102]:



Інші нейтралізатори, наприклад гідроокис натрію або гідроокис калію, необхідно розводити водою, але значно розводити їх неможливо, так як це призведе до істотного збільшення реакційної маси.

Процес одержання жовтого залізооксидного пігменту здійснюють у дві стадії. На першій стадії синтезу відбувається осадження та окиснення сполук заліза(II) з одержанням кристалічних часток сполук заліза(III), які слугують затравними для другої стадії синтезу. Для цього очищений від домішок розчин сульфату заліза направляють на виробництво пігменту за схемою рис. 2.3.

У реактор (3) завантажують розчин сульфату заліза(II) з апарату (1), водопровідну воду і аміачну воду зі збірника (2). Нейтралізацію розчину сульфату заліза здійснюють частково. Далі реакційну масу продувають сильним струменем стисненого повітря і в такий спосіб одержують суспензію затравних часток зі структурою α -FeOOH.

Суспензію затравних часток та розчин сульфату заліза з апарату (1) подають у реактор (4). Реакційну масу нагрівають парою до 60–80°C і продувають сумішшю аміаку з повітрям для окиснення сполук заліза(II) до сполук заліза(III). У результаті затравні частки зростають до пігментних розмірів, близьких до довжини півхвилі видимого світла.

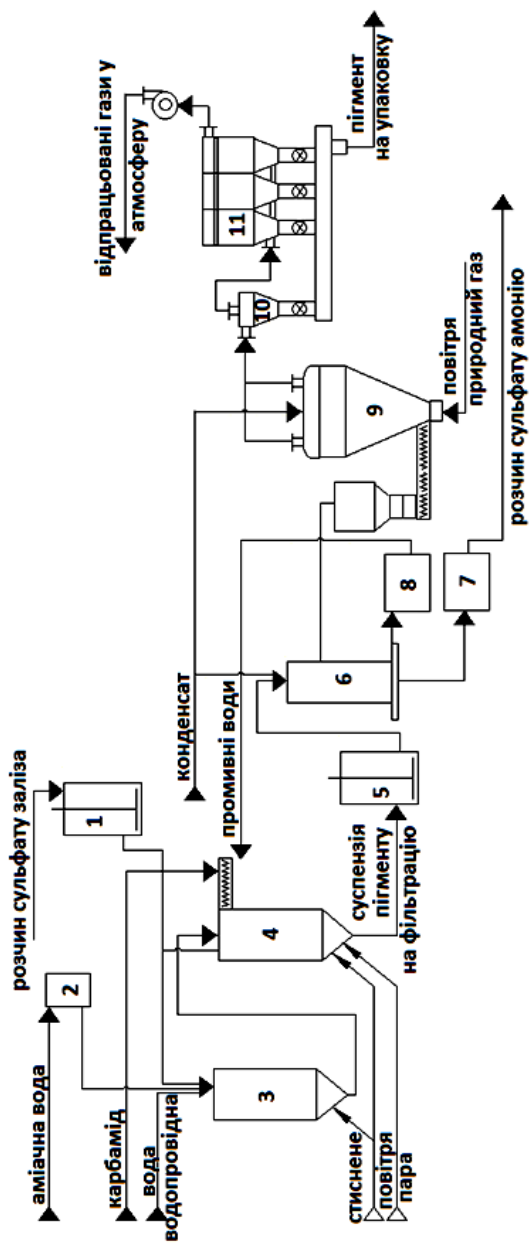


Рисунок 2.3 – Технологічна схема синтезу жовтого залізооксидного пігменту способом Мартіна:

1 – ємність для розчину сульфату заліза(II); 2 – збірник аміачної води;

3 – реактор для розчину затравних часток; 4 – реактор для зростання пігментних часток; 5 – усереднювач;

6 – фільтрпрес; 7 – збірник з розчином сульфатом амонію; 8 – збірник промивних вод; 9 – сушарка;

10 – циклон; 11 – рукавний фільтр

Процес синтезу триває близько 36 годин, кінець реакції визначають у разі досягнення продуктом необхідного кольору, який відповідає еталону.

Суспензію готового продукту направляють в усереднювач (5), де накопичують продукт декількох синтезів, усереднюючи його властивості. З усереднювача суспензію подають на фільтрпрес (6) і осад відділяють фільтрацією. Фільтрат, який містить сульфат амонію, збирають у збірнику (7), звідки передають на випаровування та грануляцію для одержання супутнього продукту.

Пігмент на тканині фільтру відмивають конденсатом, який виділяється у результаті випаровування розчину сульфату амонію, промивні води збирають у збірнику (8) і використовують як технічну воду у циклі виробництва. Відмиту пасту пігменту подають у сушарку (9) зі зваженим шаром інертного матеріалу. Висушений пігмент відділяється від відхідних газів циклоном (10), рукавними фільтрами (11) і подається на пакування. Знепилені гази викидаються у атмосферу.

У технологічному процесі не утворюється стічних вод, шкідливих газових викидів і твердих відходів, які неможливо утилізувати. Одержаний при цьому пігмент має високу якість та відповідає світовим стандартам. Даний процес у комбінації з подальшим термообробленням часток жовтого пігменту дозволить одержати червоний пігмент і магнітні порошки [103].

Спосіб Лаукса

У світовій практиці для одержання залізооксидних пігментів використовується метод Лаукса. Цей метод не знайшов широкого застосування в Україні. Але сьогодні компанія Lanxess виробляє у Крефельді 280000 тон пігментів на рік, з яких дві третини за методом Лаукса. А завдяки сучасній установці концерн є одним з провідних виробників залізооксидних пігментів.

Спосіб Лаукса полягає у наступному. Для одержання жовтого залізооксидного пігменту здійснюють окиснення металевого заліза ароматичними нітросполуками, у якості них частіше за все використовують нітробензол. Процес описується наступною хімічною реакцією:



Синтез здійснюють у присутності невеликої кількості хлороводневої кислоти при кипінні суміші. Металеве залізо у таких умовах утворює хлорид FeCl_3 , який не приймає безпосередньої участі у процесі, а лише прискорює окиснення заліза. Осад пігменту підлягає промиванню,

фільтруванню, сушінню та подрібненню. Таким способом можна одержати вискодисперсний світло-жовтий пігмент з високими пігментними властивостями [103].

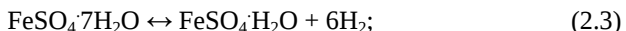
2.1.2. Методи одержання червоних залізооксидних пігментів

Червоні залізооксидні пігменти представляють собою майже чистий окис заліза (95–98%). Кристалізуються пігменти у гексагональній сегнолії. Колір змінюється від оранжево-червоного до малинового і пурпурового (у повному тоні) і від рожевого до бузкового (у розбіленні). Відтінок залежить від форми і розміру часток. Пігменти світлих тонів мають розмір часток – 0,35–0,45 мкм голкової або пластинчастої форми, а темних – 2,5 мкм зернистої форми.

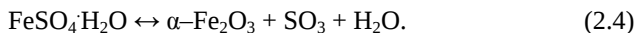
Одержують червоні залізооксидні пігменти термічним способом з залізного купоросу або прожарюванням жовтого залізооксидного пігменту.

У разі термічного розкладання залізного купоросу у оборотних печах процес перебігає у дві стадії:

– одержання моногідрату сульфату заліза(II) сушінням його гептагідрату при температурі 350–400°C:



– одержання пігментного окису заліза термічним розкладанням моногідрату при температурі 700–850°C:



Далі окис заліза відмивають, сушать та розмелюють з одержанням пігменту. Обезводнення залізного купоросу супроводжується значним спіканням його часток, що призводить до одержання пігменту низької якості. Тому після обезводнення продукт подрібнюють.

Процес прожарювання довготривалий, його проводять до залишкового вмісту сульфату заліза 5–10%. Колір пігменту залежить від температури прожарювання:

– у температурному інтервалі 700–725°C – пігмент з жовтуватим відтінком;

– при температурі 725–825°C – пігмент з синюватим відтінком.

Введення спеціальних добавок дає можливість змінювати відтінок пігменту, наприклад, додавання хлориду натрію призводить до появи фіолетового відтінку [14, 62–63].

Технологічна схема процесу представлена на рис. 2.4.

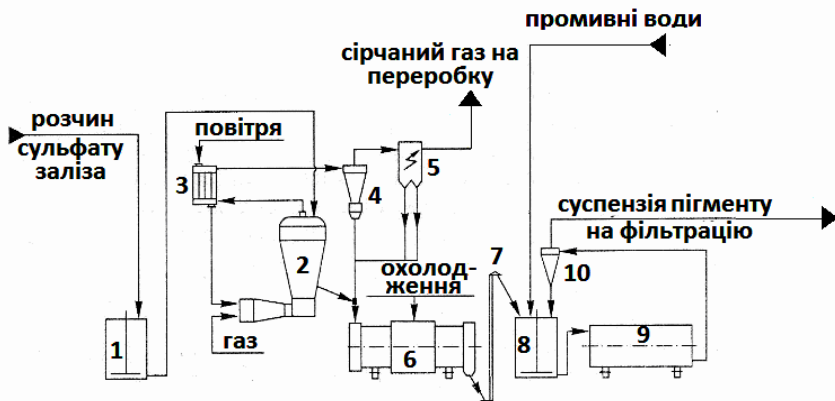


Рисунок 2.4 – Технологічна схема одержання червоного залізооксидного пігменту методом термічного розкладання сульфату заліза: 1 – ємність з сульфатом заліза(II); 2 – піч киплячого шару; 3 – теплообмінник; 4 – циклон; 5 – електрофільтр; 6 – холодильник; 7 – дозатор; 8 – ємність з окисом заліза; 9 – кульовий млин; 10 – гідроциклон

З ємності (1) очищений розчин сульфату заліза(II) подається у піч киплячого шару (2) з температурою близько 800°C де відбувається розкладання солі з утворенням $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Прожарений продукт охолоджують у холодильнику (6). Пил окису заліза збирають із циклону (4) і електрофільтру (5). Газу, що містять окиси сірки, охолоджені у теплообміннику (3) і очищені від пилу, поступають на перероблення у сірчану кислоту в контактному апараті. Охолоджені гранули окису заліза дозатором (7) подають у апарат (8), де його репульпують у промивній воді і розмелюють у кульовому млині (9). Одержану суспензію через гідроциклон (10) подають у секцію фільтрування, промивання і сушіння пігменту, яка наведена на рис. 2.3 (позиції 5–11) [8].

Існує також спосіб одержання червоного залізооксидного пігменту шляхом прожарювання моногідрату окису заліза (жовтого залізооксидного пігменту) при температурі 600–650°C:



До переваг методу відносять його простоту і високу якість продукту, до недоліків – високу вартість сировини. Звичайно жовтий і червоний

залізооксидні пігменти одержують у одному цеху. Технологічна схема процесу наведена на рис. 2.5.

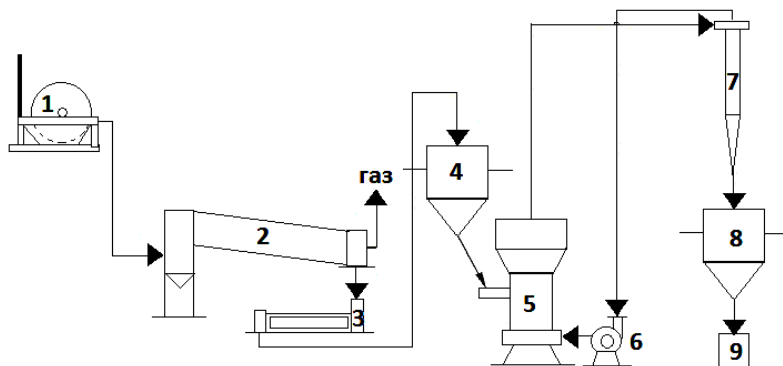


Рисунок 2.5 – Технологічна схема одержання червоного залізооксидного пігменту шляхом прожарювання жовтого залізооксидного пігменту:
1 – барабанний вакуум-фільтр; 2 – обертаюча піч; 3 – холодильний барабан;
4 – бункер-сховище; 5 – роликово-кільцевий млин; 6 – вентилятор;
7 – сепаратор; 8 – бункер; 9 – пакувальна машина

Суспензію жовтого окису заліза після промивання фільтрують на барабаних вакуум-фільтрах (1). Відфільтровану пасту, що містить 45% води, подають у завантажувальний кінець обертової печі (2). Перша ділянка печі має цегляне обмурування и використовується у якості сушарки. Висушена маса проходить через обмуровані цеглою частини печі і прожарюється до червоного окису заліза. Звичайно застосовують печі діаметром 2,0–2,5 м і довжиною 17–20 м з газовим обігрівом.

Живлення печі і температуру прожарювання варіюють у залежності від типу одержуваного пігменту. Прожарена маса після вивантаження з печі проходить через холодильний барабан (3) і направляється у сховище великої ємності (4). Топкові гази і пил проходять через пилову камеру, електрофільтр і водяний скруббер для попередження викидання у атмосферу. Пігмент після прожарювання розмелюється у роликово-кільцевому млину (5) або у дезінтеграторах [2].

2.1.3. Одержання чорного і коричневого залізооксидного пігментів

Технологія одержання чорного залізооксидного пігменту мокрими способами [87, 104], основана на здатності гідратів окису заліза(II) і заліза(III) взаємодіяти між собою з утворенням Fe_3O_4 .

Відомі два мокрих способи одержання Fe_3O_4 :

– взаємодія солей заліза(II) з лугами або карбонатами і окиснення осаду, що випадає, у Fe_3O_4 . Цей спосіб полягає у окисненні гідроокису заліза(II) киснем повітря у гідроокис заліза(III), який вступає у взаємодію з гідроокисом заліза(II), що не окиснився, з утворення змішаного окису заліза.

– окиснення металічного заліза ароматичними нітросполуками у водному розчині солей заліза [105–106]. Одержання продукту цим способом починається з утворення гідроокису заліза(II), який потім окиснюється у гідроокис заліза(III). Останній знову вступає у взаємодію з гідроокисом заліза(II), який утворюється у результаті корозії.

Після закінчення процесу синтезу (рис. 2.6) осад перекачують у конічний відстійник (1) де його відділяють від металічного заліза і промивають. Далі масу подають у дерев'яні або сталі футеровані баки (2) і (3) для остаточного промивання декантацією і репульпацією. Після промивання масу фільтрують на барабанних вакуум-фільтрах (4) і (5). Далі одержану пасту з вмістом води 35% сушать у сушарці (6). Висушений і подрібнений продукт у млині (8) направляють на пакування до пакувальної машини (10) [107].

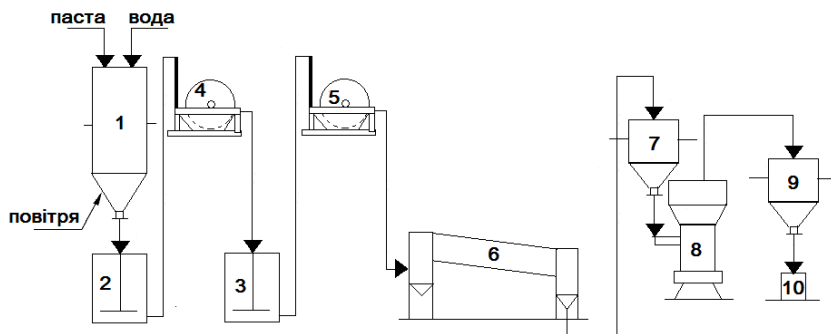


Рисунок 2.6 – Технологічна схема одержання чорного окису заліза:
1 – конічний відстійник; 2, 3 – футеровані баки; 4, 5 – барабанні вакуум-фільтри; 6 – сушарка; 7 – бункер-сховище; 8 – роликово-кільцевий млин; 9 – бункер; 10 – пакувальна машина

Коричневі залізооксидні пігменти осаджують аналогічно чорним. При цьому процес здійснюють таким чином, щоб у результаті окиснення одержали суміш червоного і чорного пігментів. Процес регулюється зміною температури розчинів за осадження і окиснення, а також швидкістю подавання повітря.

Коричневі пігменти, які одержують механічним змішуванням, відрізняються високою однорідністю за гранулометричним складом у зв'язку з приблизно однаковою дисперсністю вихідних компонентів. Також коричневі пігменти одержують прожарюванням Fe_3O_4 або $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeCO_3 – при температурі 400°C [108].

2.1.4. Розробка нових технологій синтезу залізооксидних пігментів

Детальний аналіз наявної ситуації на ринку пігментів показав, що даний продукт користується великим попитом в Україні та за кордоном.

Але українські виробники стикаються з проблемою недосконалості існуючих технологій виробництва залізооксидних пігментів. Вітчизняна промисловість виробляє ці пігменти з більш низькими споживчими характеристиками, вони, звичайно, дешевше зарубіжних аналогів, але мають низьку конкурентоспроможність, що ускладнює успішний розвиток підприємств.

Пігменти зарубіжних виробників є досить популярними незважаючи на високу вартість. Наприклад, ціна 1 кг жовтого залізооксидного пігменту марки Ж-0 складає близько 1,5–2,0 \$, а вітчизняні виробники пропонують пігменти за ціною 1,0–1,2 \$, але марки Ж-1 або Ж-2.

Сучасні наукові розробки направлені на вирішення задачі створення доступної вітчизняної технології виробництва залізооксидних пігментів для застосування у різних галузях науки і техніки.

Однак впровадження нових технологій завжди сполучене зі значними капітальними витратами, тому запропоновані технології не повинні потребувати обладнання спеціальної конструкції та рідкісної і дорогої вихідної сировини.

Захист довкілля і клімату є основною задачею XXI століття. Тому промислові підприємства світу обрали курс на «зелену хімію», технології які дозволять задовольняти потреби людства без шкоди навколишньому середовищу, нові шляхи синтезу та удосконалення хімічних процесів. «Зелена хімія» пропонує нову стратегію – ретельний вибір вихідних матеріалів і схем процесів, які виключають застосування шкідливих речовин. Відомо, що принципи «зеленої хімії» сприяють зниженню витрат на виробництво, так як не потрібно вводити стадію знешкодження і переробки шкідливих побічних продуктів. Скорочення стадій синтезу веде до економії енергії, що у свою чергу теж позначається на екологічній і економічній оцінці виробництва.

Виробництво пігментів відноситься до шкідливого, яке утворює значну кількість відходів, а також інтенсивно споживає сировину і

енергію. Сучасні технології повинні включати методики очищення та використання стічних вод, а також можливість використання вторинної сировини для виробництва.

Перед дослідниками кафедри технології неорганічних речовин та екології Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» були поставлені задачі, які успішно вирішені та викладені у даній монографії.

Значної уваги потребує технологія жовтого залізководного пігменту, так як він користується найбільшим попитом серед залізководних та може слугувати сировиною для одержання червоного та чорного пігменту.

На основі аналізу літературних та патентних даних, досвіду та численних досліджень було запропоновано наступну схему синтезу жовтого залізководного пігменту та його подальше перероблення (Додаток 5).

Пропонується проводити синтез методом осадження. Стадії одержання пігменту наступні:

1. Окиснення киснем повітря і термічний гідроліз сульфату заліза(II) з одержанням затравних кристалів. Дослідження показали, що цей метод є перспективним, але недостатньо вивченим. Порівняння промислового і запропонованого методів синтезу затравних кристалів (рис. 2.7) дозволило встановити, що при осадженні гідроокису заліза аміаком відбувається зміна pH реакційної суміші на чотири одиниці. При цьому спостерігається перебіг паралельних реакцій та утворення нецільового продукту. У запропонованому методі pH змінюється незначно, що дозволяє одержати частки однорідного складу. Збільшення кількості повітря, на стадії синтезу затравних кристалів, та створення умови його рівномірного розподілення у реакційному об'ємі забезпечує одержання пігменту високої якості, що було доведено дослідями авторів [109].



Рисунок 2.7 – Зміна pH реакційної суміші у процесі одержання пігменту

2. Осадження і зростання часток гідроокису заліза у присутності лужного агенту, у якості якого запропоновано використовувати карбамід, так як він дозволяє реалізувати м'який режим нейтралізації без місцевого підвищення рН розчину, є доступною сировиною, а також безпечним з точки зору охорони праці та пожежо- і вибухобезпеки підприємства.

3. Осадження полімеру на частки пігменту у водному середовищі (стадія є не обов'язковою). До перспективних методів підвищення якості пігментів відноситься їх поверхнєве модифікування полімерами. Введення органічних речовин у неорганічні окиси заліза з метою покращення пігментних властивостей порошків розглянуто у ряді робіт [110–116]. Додавання модифікованого окису заліза у ґрунтувальні суміші показало покращення фізико-механічних властивостей покриття, що забезпечує довговічність і захисну здатність в умовах експлуатації (табл. 2.2) [117].

Таблиця 2.2 – Фізико-механічні властивості ґрунтувальної суміші ХС–068 на основі модифікованих пігментів

Модифікатори		Товщина покриття, мкм	Вигин, мм	Удар, мм	Адгезія, бал
Зразок	Кількість, %				
Без застосування модифікатора	–	20	3	2,5	2
З додаванням модифікатора	2,9	28	3	4,5	1
	4,8	25	3	2,5	3
	7,0	24	1	3,0	1
	9,1	21	1	4,0	1
	13,0	22	1	4,1	1

4. Фільтрування, промивання, сушіння та подрібнення осаду.

5. Прожарювання осаду з метою одержання червоного або чорного пігменту.

2.2. Одержання затравних кристалів пігментів

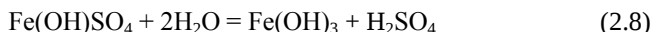
Осадження пігменту ведуть у присутності затравних кристалів (зародків), без яких не вдається одержати продукт чистого жовтого кольору з високими пігментними показниками. При відсутності зародків процес кристалоутворення перебігає тривалий час, частки, що утворили осад, встигають збільшитися в розмірах, що призводить до потемніння кольору і погіршення пігментних властивостей.

Зародки являють собою свіжоприготовану суспензію тонкодисперсного гідроокису заліза. Осаджують зародки окисненням киснем повітря або бертолетовою сіллю гідроокису заліза(II) або іноді карбонату заліза, з розчину залізного купоросу осадженням аміаком, гідроокисом натрію або вапняним молоком. Найчастіше для осадження використовується аміак. Зародки синтезують або окремо, або безпосередньо в процесі синтезу пігменту.

Властивості готового пігменту в значній мірі залежать від умов одержання затравних кристалів. Чим нижче температура осадження зародків, тем світліше колір пігменту. На практиці зародки синтезують або при температурі 20°C, або при нагріванні реакційної суміші до 30–50°C. Зародки вводять у кількості близько 10 % мас. відносно очікуваної маси пігменту. Процес ведуть згідно з реакціями:



Колоїдні частки зародків являють собою монокристали $\text{FeO}(\text{OH})$ розміром 4–15 нм у залежності від умов синтезу. Затравні кристали використовуються як зародок при вирощуванні більших кристалів і для прискорення утворення осадів в розчинах. При осадженні зародків кислотність розчину підвищується внаслідок реакції гідролізу солі заліза(II) згідно реакції:



2.2.1. Аналіз системи Fe–O–H–S в умовах гідролізу солей заліза

У літературі наведена велика кількість термодинамічних даних щодо гідролізу солей заліза, однак дані про рівноважний стан процесу є дуже обмеженими і потребують доповнення [20]. Основним параметром, який характеризує процес гідролізу солей заліза у водяних розчинах (швидкість і рівновага реакції гідролізу), є pH цих розчинів [75].

На рис. 2.8. показана контурна діаграма, що характеризує утворення твердої фази гідроокису заліза в розчині. Діаграма свідчить, що нижче лінії, в розчинах з високою кислотністю, гідроксокомплекси майже не утворюються, а 99% заліза присутнє у вигляді вільного іона Fe^{3+} . При фіксованому значенні pH частка заліза, що міститься у вигляді Fe^{3+} зменшується при підвищенні аналітичної концентрації заліза ($-\lg C$) через

утворення двоядерного комплексу. При низьких концентраціях заліза і високих значеннях рН концентрація FeOH^{2+} і $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ значно підвищується. Осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$ випадає за наступних умов: $[\text{Fe}^{3+}] = K(\text{тв})[\text{H}^+]^3$.

Для визначення рівноважних умов утворення твердої фази, при гідролізі солей заліза, перспективним є використання програмного комплексу «Селектор» (ПК Селектор) [118]. Принцип розрахунків термодинамічної рівноваги, закладений у програмі, оснований на мінімізації ізобарно-ізотермічного потенціалу Гіббса та містить у собі вбудовану систему термодинамічних даних і банк вихідних хімічних сполук. Програмний комплекс дозволяє проводити розрахунки повних, метастабільних і проміжних хімічних рівноваг у системах, де одночасно можуть бути присутніми водяний розчин електроліту, газова суміш, рідкі та тверді одно- і багатокомпонентні фази.

У технології одержання гідроокису заліза(III) гідролізом, без додавання осаджувача, основну роль буде відігравати температура і кислотність розчину, яка буде підвищуватися за рахунок кислоти, що утворюється у результаті гідролізу. Тому важливо визначити їх взаємозалежність. Співвідношення між концентрацією сірчаної кислоти, що утворюється у результаті гідролізу, та рН показане на рис. 2.9, а приймаючи до уваги контурну діаграму рис. 2.8 можна скласти уявлення про швидкість та повноту утворення твердої фази гідроокису заліза.

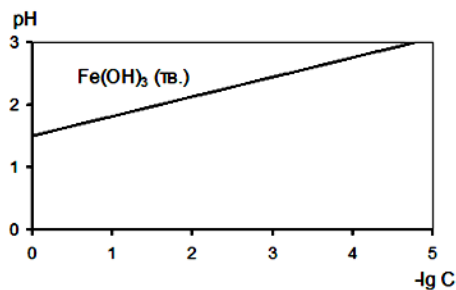


Рисунок 2.8 – Контурна діаграма утворення твердої фази гідроокису заліза

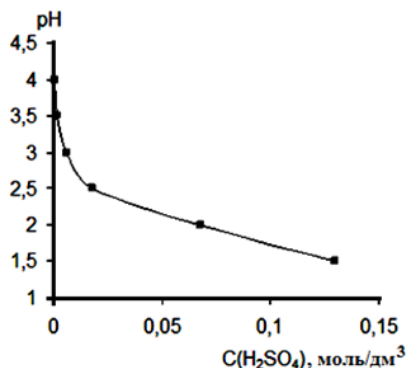


Рисунок 2.9 – Залежність між концентрацією сірчаної кислоти ($C(\text{H}_2\text{SO}_4)$, моль/дм³) та рН розчину

Для визначення впливу цих та інших параметрів були виконані розрахунки системи Fe-O-H-S за допомогою ПК «Селектор». Проведено

дослідження даної системи у вигляді водяного розчину для умов процесу одержання FeOOH , результати показані на рис. 2.10.

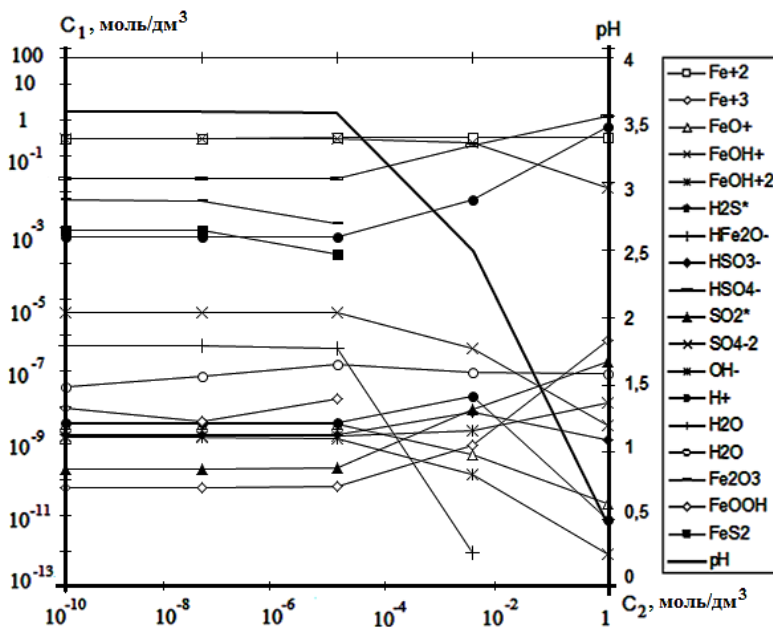


Рисунок 2.10 – Залежність концентрації основних компонентів (C_1 , моль/дм³) системи Fe–O–H–S і pH від концентрації сірчаної кислоти (C_2 , моль/дм³), яка утворюється у процесі гідролізу при температурі 80°C

Перелік основних компонентів, можливих у даній системі, включає:

- 24 компоненти водного розчину: Fe^{+2} , Fe^{+3} , FeO^* , FeO^+ , FeO^{2-} , FeOH^+ , FeOH^{+2} , H_2 , H_2S^* , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3^*$, HFeO_2^* , HFe_2O^- , HS^- , HS_2O_3^- , HSO_3^- , HSO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$, SO_2^* , SO_3^{-2} , SO_4^{-2} , OH^- , H^+ , H_2O ;
- 4 компоненти газової фази: H_2 , H_2S , H_2O , SO_2 ;
- 3 компоненти твердої фази: Fe_2O_3 , $\text{FeO}(\text{OH})$, FeS_2 .

У розрахунках імітовано процес утворення гетиту у водному розчині сульфату заліза у діапазоні температур 20–100°C. При цьому, мольні концентрації компонентів менше 10^{-10} у розрахунках також розглядались, але на графіках не показані.

Аналіз термодинамічних розрахунків, виконаних при різних концентраціях вихідної сировини, підтвердив значний вплив кислотності на вихід кінцевого продукту. З підвищенням початкової концентрації сульфату заліза в розчині, осадження гетиту проходить більш повно.

Підвищення концентрації кислоти у реакційному об'ємі сприяє частковому розчиненню утвореного осаду, що більш інтенсивно відбувається при малих концентраціях вихідної сировини, а отже і у разі малих кількостей утвореного осаду.

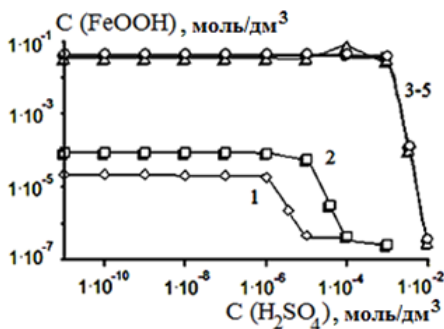


Рисунок 2.11 – Залежність концентрації гетиту ($C(\text{FeOOH})$, моль/дм³) від вмісту сірчаної кислоти ($C(\text{H}_2\text{SO}_4)$, моль/дм³), яка утворюється у процесі гідролізу при різних температурах (t , °C);

$C_n = 0,7$ моль/дм³: 1 – $t = 20^\circ\text{C}$;

2 – $t = 40^\circ\text{C}$; 3 – $t = 60^\circ\text{C}$; 4 – $t = 80^\circ\text{C}$;

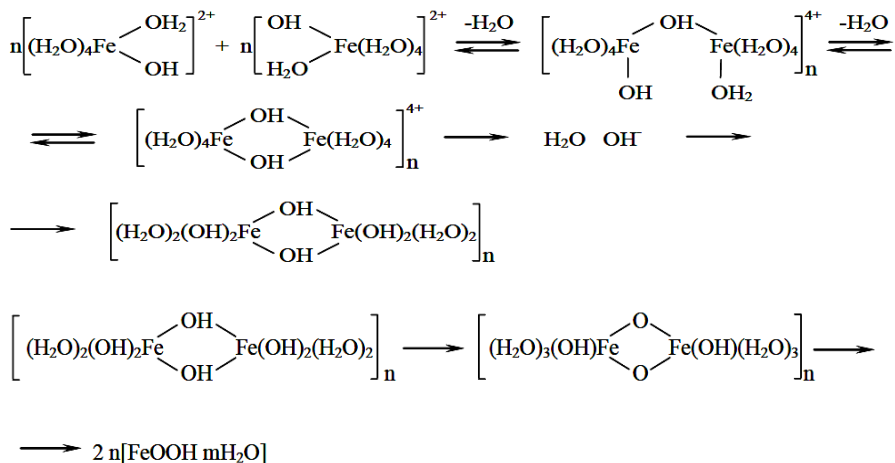
5 – $t = 100^\circ\text{C}$

Більш інформативною є залежність кількості утвореного гетиту від температури, яка представлена на рис. 2.11. Залежність показує, що різке збільшення кількості гетиту відбувається при температурі гідролізу вище 60°C і потім практично не змінюється. Таким чином, гідроліз солей заліза з метою одержання гетиту необхідно вести не нижче 60°C , але і її підвищення навряд буде доцільним з економічної точки зору. Тому усі проведені розрахунки необхідно перевіряти дослідним шляхом та корегувати висновки, щодо оптимальних параметрів ведення синтезу.

2.2.2. Дослідження процесу осадження затравних кристалів гідроокису заліза

Як було раніше зазначено, у виробництві залізооксидних пігментів на першій стадії одержують золі гідроокису заліза. При цьому дисперсність золів, їх структура і концентрація відіграють важливу роль у формуванні кінцевого продукту з заданими властивостями [119]. При незмінних параметрах синтезу утворюються кристали кінцевого продукту певної структури, що визначається не складом розчину, з якого їх вирощують, а структурою одержання затравних кристалів. Кристали зростають шляхом приєднання до їх поверхні кристалоутворюючого комплексу, який можна представити у вигляді біядерного аквакомплексу Fe(III) , що має просторову будову у вигляді двох октаєдрів з загальним ребром та містить два іони Fe^{3+} , шість OH -груп і чотири молекули води.

В процесі приєднання кристалоутворюючого комплексу перебігають реакції:



Під час приєднання кристалоутворюючого комплексу до кристалу гетиту (рис. 2.12) в точках 2, 3, 4 і 5 перебігають реакції оляції, а в точці 1 – реакція оксоляції. Таким чином встановлюється чотири гідроксильно-водневих зв'язки і один кисневий.

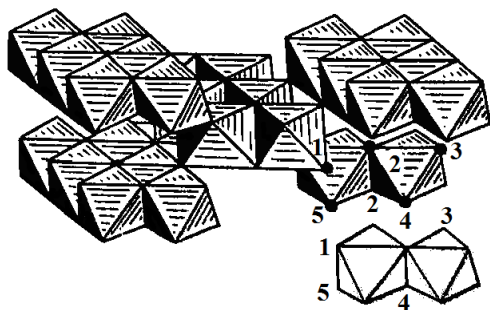


Рисунок 2.12 – Приєднання кристалоутворюючого комплексу в структуру гетиту

Запропонований механізм зростання кристалів гетиту дозволяє пояснити роль затравних кристалів в одержанні кристалічного осаду.

Золі гідроокису заліза утворюються у результаті гідролізу солей заліза, який включає хімічні реакції утворення ряду проміжних продуктів і утворення твердої фази гідроокису заліза(III) у вигляді важкорозчинних

сполук. При цьому залежно від рН розчину, температури, складу солі і її концентрації можуть утворюватися гідроокиси і оксигідроокиси заліза з різною структурою і дисперсністю [13].

Більшість досліджень гідролізу солей заліза, які досить повно освітлені у роботах [13, 120], проведені при змінному значенні рН шляхом одноразового введення лужного реагенту в реакційну суміш і тільки деякі з них виконані при фіксованому його значенні. У цих дослідженнях не ставилися завдання одержання стійких золів солей заліза, а досліджувалася морфологія твердих осадів при тривалому витримуванні їх у матковому розчині від декількох діб до декількох років. Інформація щодо дослідження утворення золів гідроокисів заліза і затравних кристалів у процесі термічного гідроліза в літературі досить обмежена. Тому було доцільно більш детально вивчити умови утворення золів гідроокисів заліза та математично описати процес.

Золі гідроокису заліза(III) одержували як затравні у формі гетиту α -FeOОН для синтезу жовтого залізооксидного пігменту з розчинів сульфату заліза(II), окисненням останнього киснем повітря, та з розчинів хлориду заліза(III). Стале значення рН розчину штучно підтримували. Таким чином одержували відносно стійкі золі, характерні для промислових умов, які зберігаються перед використанням не більш декількох годин. При більш тривалому зберіганні відбувається старіння зі зміною його структури і дисперсності.

Була поставлена мета дослідити вплив основних технологічних параметрів (рН розчину, температури і початкової концентрації солей заліза) на процес утворення стійких золів, їх дисперсність і концентрацію в умовах близьких до умов виробництва. Для обох солей графічні залежності мають схожий характер, тому більш детально розглядаємо процеси, які перебігали у розчині сульфату заліза, як найбільш розповсюдженій вихідній сировині у виробництві.

Для вибору областей параметрів дослідження був врахований аналіз технологічних і термодинамічних умов одержання золів гідроокису заліза(III), які у процесі синтезу переходить в гідроокис заліза(III) у формі гетиту α -FeOОН. Область стійкого існування фази α -FeOОН охоплює рН = 2–4,5, а утворення твердої фази гетиту α -FeOОН починається з рН = 1,5, що і визначило межі досліджуваних параметрів утворення золів.

Збільшення кількості повітря, на стадії зародкоутворення, і його рівномірний розподіл у реакційному об'ємі забезпечує одержання пігменту високої якості, що було підтверджено дослідженнями інших авторів [121] і власними дослідженнями. При пропусканні повітря потужністю 2 дм³/хв через реакційний об'єм (1 дм³) утворений осад характеризувався більш

світлим кольором та відсутністю крупних агрегатів. Тому лабораторна установка була сконструйована таким чином, що через увесь реакційний об'єм рівномірно проходили дрібні пухирці повітря за допомогою розпилювача, які забезпечують також і функцію перемішування середовища.

У результаті досліджень були одержані кінетичні залежності оптичної густини розчину золів до встановлення її постійного значення при різних рН, які представлені на рис. 2.13. У табл. 2.3 показані розміри часток золів, розраховані за відповідними значеннями оптичної густини згідно методики [31] з урахуванням їх гідратних оболонок і голчастої форми часток гетиту $\alpha\text{-FeOOH}$.

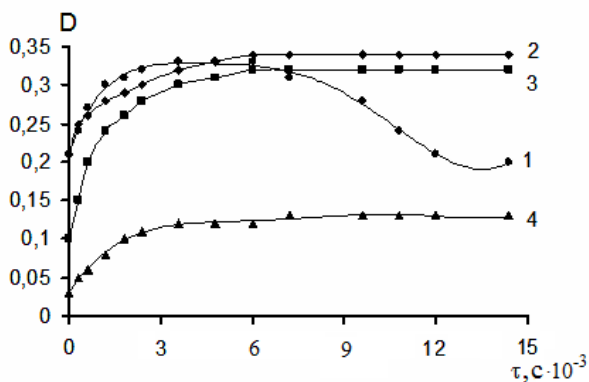


Рисунок 2.13 – Кінетична залежність оптичної густини (D) золів при $C_{\text{п}} = 0,789$ моль/дм³; $t = 100^{\circ}\text{C}$; різних фіксованих значеннях рН:
1 – рН = 4,0; 2 – рН = 3,2; 3 – рН = 2,7; 4 – рН = 1,7

Залежності на рис. 2.13 свідчать, що для кожного значення рН у діапазоні 1,7–3,2 спостерігається збільшення в часі оптичної густини розчину і розмірів часток золі до відповідного постійного значення. Така зміна оптичної густини характеризує зростання часток золів до певного розміру, коли система переходить у стан рівноваги. Чим менше значення рН реакційної суміші, тим дрібніші частки золів, що утворюються. При збільшенні значення рН реакційної суміші до 4,0 спостерігається, спочатку, рівномірне зростання часток у розчині, а потім їх різке спадання, яке можна пояснити різким зростанням і коагуляцією часток до розмірів, коли вони перестають бути дисперсною фазою золів та осаджуються під дією сили тяжіння. Частки такого розміру не можуть бути визначені за допомогою фотоколориметра. Ці умови можна вважати верхньою межею

утворення стійких золів. Специфічний колір золів перебільшує одержані значення, тому залежності носять характер закономірностей. При підвищенні рН процесу розміри часток збільшуються. При цьому підвищення рН розчину збільшує і ступінь гідролізу, що є закономірним. Тому рН є тим параметром, регулюючи який можна керувати процесом.

Таблиця 2.3 – Характеристика розмірів часток золів гідроокису заліза при $C_{\text{п}} = 0,789$ моль/дм³, $t = 100^{\circ}\text{C}$ і $\tau = 15 \cdot 10^3$ с

pH	1,7	2,7	3,2	4,0
г, нм	104,91	158,59	192,15	203,73

Аналогічний характер кінетичних залежностей оптичної густини, характерного розміру часток золів та концентрації сульфату заліза(II) одержаний і в інших експериментах при різних температурах і початкових концентраціях сульфату заліза(II). Встановлені залежності мають однаковий час τ_k досягнення постійних значень оптичної густини D_k , характерного розміру часток золів g і залишкової концентрації сульфату заліза(II) C_k , але відрізняються лише їх значеннями, які наведені у табл. 2.4.

Таблиця 2.4 – Результати експериментальних досліджень утворення часток гідроокису заліза(III) та її характеристики ($\tau_k = 7,2 \cdot 10^3$ с)

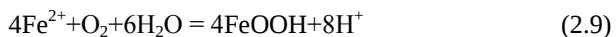
t, °C	pH	$C_{\text{п}}$, моль/дм ³	C_k , моль/дм ³	Оптична густина, D	г, нм
100	4,0	0,798	0,395	0,2	175
	3,2		0,474	0,34	192
	2,7		0,513	0,32	158
	1,7		0,717	0,13	104
100	3,2	0,798	0,474	0,34	192
90			0,539	0,30	184
80			0,657	0,22	154
100	3,2	0,798	0,474	0,34	192
		0,329	0,184	0,27	197
		0,065	0,036	0,35	205

Дані табл. 2.4 свідчать, що температура чинить істотний вплив на ступінь гідролізу і оптичну густину розчину, а, відповідно, і на розмір часток золів, що утворився. Температура є тим параметром, який необхідно враховувати при синтезі часток необхідного розміру. З підвищенням температури розмір часток золів збільшується, а вплив початкової концентрації вихідного розчину протилежний: розмір часток

збільшується зі зменшенням вихідної концентрації розчину. Це повністю підтверджує відомі якісні закономірності процесів хімічного осадження важкорозчинних сполук із розчинів [24].

Таким чином, аналіз одержаних результатів показує, що процес утворення золів гідроокису заліза(III) у межах обраних інтервалів часу є рівноважним, а граничні значення оптичної густини і концентрації сульфату заліза(II) можна вважати рівноважними значеннями. Виходячи з цього для кількісного описання процесу утворення золів та їх математичної інтерпретації можна скористатися кінетичними рівняннями оборотних реакції.

Для математичного описання представимо процес утворення золів гетиту $\alpha\text{-FeOOH}$, з розчину сульфату заліза(II) при окисненні киснем повітря, наступним сумарним рівнянням:



У прийнятих умовах цей процес перебігає при постійному значенні рН розчину, постійному продуванні киснем повітрям (надлишку кисню) і високій мольній концентрації води. Таким чином, з п'яти реагуючих компонентів концентрації трьох можна вважати постійними. Це дає підставу зробити допущення, що в даних умовах процес можна описати як оборотну реакцію першого порядку, у якій в основному змінюються концентрації вихідного сульфату заліза(II) і гетиту, що утворюється:



Швидкість такої оборотної реакції першого порядку виражають наступним кінетичним рівнянням:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(a - x) - k_2(b - x), \quad (2.11)$$

де a і b – початкові концентрації сульфату заліза(II) і гетиту, що утворюється; x – кількість вихідної речовини, що вступила у реакцію, що визначається як різниця між значеннями її початкової концентрації $C_{\text{п}}$ та поточної концентрації C ; τ – поточний час, с; k_1 і k_2 – константи швидкості прямої і зворотної реакції, відповідно, 1/с.

В умовах рівноваги, коли сумарна швидкість реакції відповідає $dx/d\tau = 0$, рівняння (2.11) набуває вигляду:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - \bar{x}) - k_2(b - \bar{x}) = 0, \quad (2.12)$$

де $\bar{x}$ – кількість прореагованої вихідної речовини, що визначається як різниця між значеннями початкової концентрації C_n і кінцевої концентрації C_k в умовах рівноваги.

Використовуючи спосіб перетворення рівняння (2.12), виконаний для аналогічних умов у роботі [88], можна одержати залежності кінетичних характеристик, які включають константи швидкості прямої і зворотної реакції, константу рівноваги цієї реакції K_p і значення поточної концентрації сульфату заліза(II) у наступному вигляді:

$$(k_1 + k_2) \cdot \tau = \ln\left(\frac{\bar{x}}{\bar{x} - x}\right); \quad (2.13)$$

$$K_p = \frac{\bar{x}}{C_n - \bar{x}} = \frac{C_n - C_k}{C_k}; \quad (2.14)$$

$$C = C_k - C_k \cdot e^{-k \cdot \tau}, \quad (2.15)$$

де $k = k_1 + k_2$ – сумарна константа швидкості реакції (2.9).

Для перевірки прийнятого допущення експериментальні кінетичні дані були оброблені у координатах рівняння (2.12), що представлені на рис. 2.14.

З рис. 2.14 видно, що ці залежності мають прямолінійний характер з високими коефіцієнтами апроксимації R^2 , а це свідчить про допустимість прийнятого припущення про перший порядок реакції (2.9) за сульфатом заліза(II) та гетитом, що утворюється. Обробка інших кінетичних даних одержаних при різних температурах і початкових концентраціях сульфату заліза(II) показала аналогічні результати.

Із графічних залежностей рис. 2.14 та інших кінетичних даних, відповідно до рівняння (2.13), за тангенсом кута нахилу прямих були визначені значення $(k_1 + k_2)$ при різних рН, а за рівнянням (2.14) – значення K_p . Відповідно одержаних даних, з урахуванням співвідношення $K_p = k_1/k_2$ були розраховані величини констант швидкостей прямої і зворотної реакції.

Усі розрахункові дані зведені у табл. 2.5. Дані таблиці вказують на те, що значення K_p і, відповідно, k_1 і k_2 залежать від технологічних параметрів. Зі зниженням рН розчину константа рівноваги K_p зменшується, при

підвищенні температури збільшується, а при зниженні початкової концентрації навпаки – збільшується. Це свідчить про складність процесу утворення золів і про те, що отримана константа рівноваги є умовною (наведеною до даних умов) тому, що її значення буде залежати від рН розчину, температури і вихідної концентрації розчину.

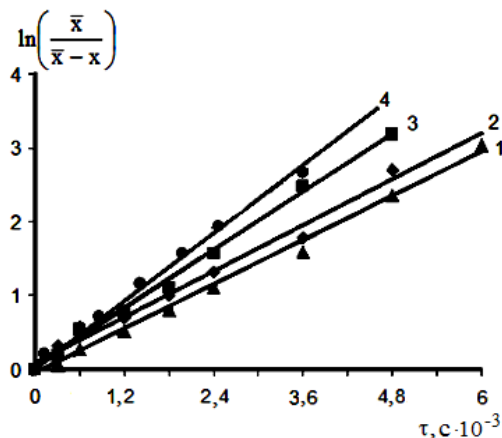


Рисунок 2.14 – Залежність $\ln\left(\frac{\bar{x}}{\bar{x}-x}\right)$ від часу реакції ($\tau, \text{с} \cdot 10^{-3}$):

1 – рН = 4,0 ($R^2 = 0,995$); 2 – рН = 3,2 ($R^2 = 0,984$); 3 – рН = 2,7 ($R^2 = 0,995$);
4 – рН = 1,7 ($R^2 = 0,955$)

Таблиця 2.5 – Кінетичні параметри процесу утворення золів гідроокису заліза(III) ($\tau_k = 7,2 \cdot 10^3 \text{ с}$)

t, °C	pH	C _п , моль/дм ³	K _p	K ₁ ·10 ³ , с ⁻¹	K ₂ ·10 ³ , с ⁻¹
100	4,0	0,789	0,986	0,280	0,27
	3,2		0,667	0,260	0,38
	2,7		0,538	0,180	0,4
	1,7		0,101	0,030	0,48
100	3,2	0,789	0,667	0,260	0,38
90			0,4630	0,150	0,32
80			0,200	0,035	0,16
100	3,2	0,789	0,667	0,260	0,38
		0,329	0,785	0,500	0,63
		0,065	0,815	0,540	0,67

Для практичного використання одержаних даних у технологічних розрахунках вони були апроксимовані відповідними рівняннями для характерних умов промислового процесу одержання жовтого залізооксидного пігменту. За даними табл. 2.5 залежності K_p від pH, температури (T) і початкової концентрації (C_n) апроксимировані наступними лінійними рівняннями зі значеннями коефіцієнтів апроксимації R^2 не менше 0,97:

$$K_p = 0,38[pH] - 0,5289; \quad (2.16)$$

$$K_p = 0,8395 - 0,2128C_n; \quad (2.17)$$

$$K_p = 0,0233T - 8,028. \quad (2.18)$$

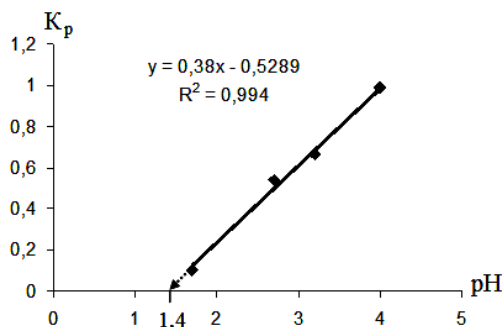


Рисунок 2.15 – Залежність константи швидкості K_p від pH реакційної суміші при $C_n = 0,789$ моль/дм³

Для наочності приклад показаний на рис. 2.15. Залежність свідчить, що продовження прямої до перетинання з віссю pH при $K_p = 0$ показує значення $[pH] = 1,4$, яке можна вважати нижньою межею утворення золів, що узгоджується з даними термодинамічних розрахунків, що наведені вище.

Для визначення енергії активації сумарної реакції (2.9) було використано графічну залежності у координатах $k = f(1/T)$, з якої, згідно тангенсу кута нахилу, знайдено енергію активації та передекспоненційний множник рівняння Арреніуса:

$$k = 1,58 \cdot 10^7 \cdot e^{-61220/RT}. \quad (2.19)$$

Аналогічно проведена математична обробка експериментальних даних щодо зміни характерного розміру часток золів. У результаті одержані залежності зміни розмірів часток утворених золів від технологічних параметрів, які теж виражаються лінійними рівняннями, але мають інший характер:

$$r = 58,0[\text{pH}] + 4,4; \quad (2.20)$$

$$r = 204,7 - 17,2C_{\text{п}}; \quad (2.21)$$

$$r = 1,9T - 512,9. \quad (2.22)$$

Таким чином, одержані дані дозволять прогнозувати перебіг процесу утворення золів гідроокису заліза(III), керувати його параметрами і одержувати золі заданої дисперсності для виготовлення якісної продукції [122].

2.2.3. Дисперсний аналіз твердої фази

Фізичні властивості та фарбуюча здатність пігментів визначаються його хімічним складом, розміром, структурою та формою часток, а також іншими параметрами, які можна регулювати на стадії синтезу. Тому важливу роль у формуванні якісного кінцевого пігменту, що має задані властивості, відіграє якість одержаних затравних кристалів у вигляді високодисперсного осаду.

На сьогодні найбільш поширеним методом одержання затравних кристалів є метод гідролізу солей заліза у присутності лужного агента, але літературні дані вказують на перспективність методу термічного гідролізу, який не знайшов широкого застосування та не був достатньо досліджений [13].

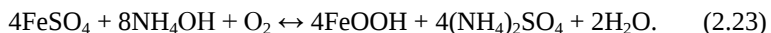
Стадія формування затравних кристалів була ретельно вивчена. Теоретичні дослідження показали, що термічний гідроліз дозволяє одержати осади високої чистоти з вузьким розподілом часток за розмірами. Згідно із запропонованим способом значення рН реакційного середовища змінюється незначно і дозволяє уникнути локальних пересичень у системі, що сприятиме синтезуванню пігментів однорідного складу. Запропонований метод так само виключає використання реагентів, що вигідно з економічної та екологічної точки зору.

Тому було поставлено мету осадити гідроокиси заліза(III) різними способами та порівняти результати.

У якості об'єкта досліджень були обрані високодисперсні осади гідроокису заліза(III), одержані, як затравні, трьома різними способами у формі гетиту ($\alpha\text{-FeOOH}$) для синтезу жовтого залізооксидного пігменту з розчинів сульфату заліза(II) окисненням останнього киснем повітря.

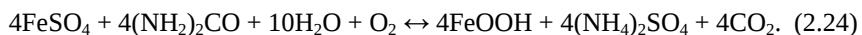
Способи одержання затравних кристалів:

– осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза у присутності аміаку:



Аміак вводиться в розчин одноразово з розрахунку одержання 10% осаду, синтез необхідно здійснювати при температурі 30–40°C з питомою витратою повітря 2–4 м³/м³ розчину. При цьому рН реакційної суміші змінюється від 7 до 3,0–3,5, що можна вважати закінченням процесу синтезу [123]. Цей метод одержання затравних кристалів є найбільш поширеним у промисловості;

– осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза у присутності карбаміду:



Карбамід не є лугом і у реакцію із сульфатом заліза(II) не вступає. Тому його можна подавати у реактор у вигляді сухої солі або у вигляді розчину високої концентрації, не побоюючись різкого підвищення рН у місці контакту карбаміду із суспензією та різкого випадіння осаду. Карбамід повільно гідролізує з утворенням іонів амонію, які слугують нейтралізатором у даному процесі. До того моменту, коли карбамід вступить у реакцію, він буде вже досить рівномірно розподілений у реакційному середовищі, забезпечуючи дуже м'який режим нейтралізації. Процес здійснюється при температурі 80–90°C з питомою витратою повітря 2–4 м³/м³ розчину до моменту досягнення рівноваги у системі, яка контролюється вимірюванням концентрації сульфату заліза(II) у розчині;

– термічний гідроліз солей заліза:



Використовуючи одержані рівноважні дані, експериментально були встановлені граничні технологічні параметри одержання гетиту гідролізом солей заліза без введення лужного осаджувача. Процес термічного гідролізу здійснюють при температурі 60–100°C, з подачею повітря з питомою витратою 2–4 м³/м³ розчину і при рН реакційної суміші 2,5–3,5. Час ведення процесу гідролізу визначається досягненням рівноважної концентрації сульфату заліза(II) у розчині.

На рис. 2.16 представлений порівняльний аналіз трьох методів одержання пігменту.

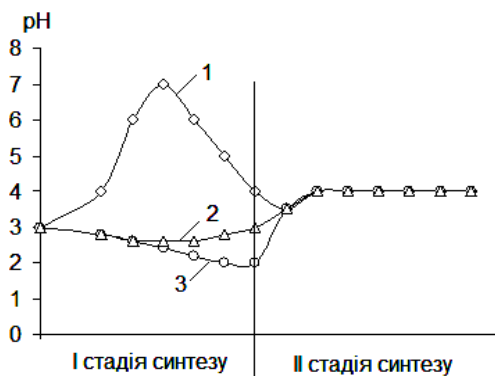


Рисунок 2.16 – Зміна pH реакційної суміші у процесі синтезу пігменту різними методами: 1 – гідроліз у присутності аміаку; 2 – гідроліз у присутності карбаміду; 3 – термічний гідроліз

Усі методи складаються із двох стадій: стадії одержання затравних кристалів і стадії зростання часток пігменту. Суттєві зміни pH розчину відбуваються саме на першій стадії синтезу, яка у подальшому і визначає якісні показники продукту. Наведений графік свідчить, що в «аміачному» методі одержання пігменту pH реакційної суміші значно змінюється, що призводить до перебігу паралельних реакцій і утворення нецільового продукту. У методах термічного гідролізу і гідролізу в присутності карбаміду pH змінюється незначно, що дозволяє одержати пігмент однорідного складу.

Відомо, що реакція гідролізу карбаміду при температурі 100°C перебігає практично до кінця приблизно за 260 годин. Таку тривалість процесу можна віднести до недоліків методу, так як непрореагований карбамід може негативно вплинути на подальше ведення технологічного процесу. Тому перспективним методом синтезу затравних кристалів є метод термічного гідролізу, який виключає різкі зміни pH реакційної суміші і перебігає за 100–120 хв. до моменту встановлення рівноваги. Так само цей метод можна вважати «безреагентним», що дозволить уникнути аварійних ситуацій, пов'язаних з витоком токсичних речовин (аміаку), і утворення стічних вод багатокомпонентного складу.

Перспективність методу термічного гідролізу підтверджують залежності розподілу часток осаду за розмірами (рис. 2.17), які відображають порівняльний дисперсійний аналіз твердої фази одержаної вищезазначеними методами.

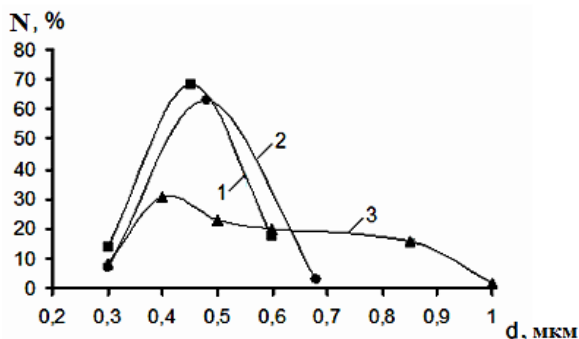


Рисунок 2.17 – Залежності розподілу агрегатів гідроокису заліза(III) за розмірами (d, мкм): 1 – термічний гідроліз; 2 – гідроліз у присутності карбаміду; 3 – гідроліз у присутності аміаку

Залежність рис. 2.17 свідчить про те, що дисперсна система, яка одержана методами термічного гідролізу та гідролізу у присутності карбаміду є більш високодисперсною з вузьким розподілом часток за розмірами. Також було визначено склад, структуру та колірні характеристики затравних кристалів пігменту осаджених термічним гідролізом для доведення можливості використання даного методу у виробництві якісного продукту. Дані електронномікроскопічного аналізу показали, що характер морфології гідроокису заліза(III) синтезованого шляхом термічного гідролізу зберігається, частки мають голкову форму характерну для жовтого залізооксидного пігменту.

Проведений рентгенофазовий аналіз зразків показав (рис. 2.18), що порошкоподібні осадки включають гідроокис заліза(III), характерний для жовтого залізооксидного пігменту. Візуальна характеристика одержаного осаду показує, що кінцевий продукт має яскравий жовтий колір та відповідає кольору жовтого залізооксидного пігменту марки Ж-0 (відповідно до кольорового каталогу).

Таким чином, у разі термічного гідролізу за рахунок рівномірного прогрівання реакційного середовища вдається виключити локальні пересичення в системі, а варіюючи температурою і концентрацією вихідного розчину можна досягти оптимальних умов для одержання якісного продукту [124].

Встановлено, що термічним гідролізом не можливо досягти високого ступеня перетворення солей заліза у гетит (рис. 2.19) навіть при високих температурах, це пояснюється виділенням кислоти і переходом системи у рівноважний стан із одержанням золів. При цьому зміна pH відбувається не більше ніж на 1,0–1,5 одиниці.

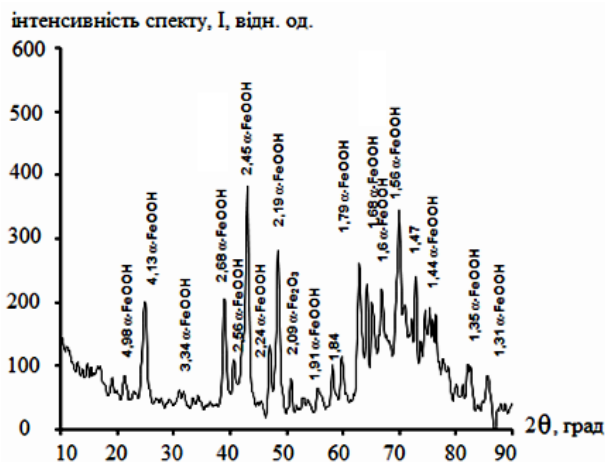


Рисунок 2.18 – Рентгенограма зразку дисперсної фази одержаної методом термічного гідролізу

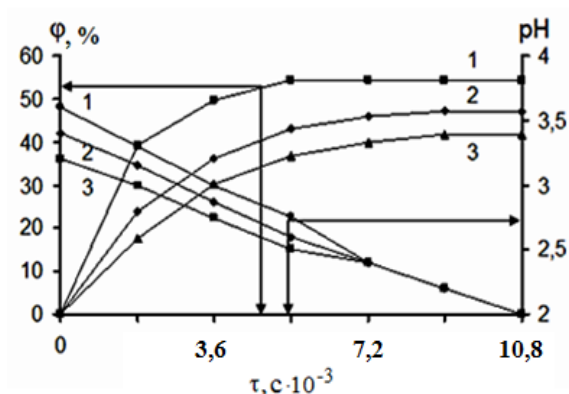


Рисунок 2.19 – Залежність ступені вилучення іонів заліза (ϕ , %) з розчинів сульфату заліза(II) і pH від часу (τ , $c \cdot 10^{-3}$) проведення процесу при температурі 100°C та різних вихідних концентраціях сульфату заліза(II) у розчині: 1 – $C_{\text{п}} = 50 \text{ г/дм}^3$; 2 – $C_{\text{п}} = 80 \text{ г/дм}^3$; 3 – $C_{\text{п}} = 120 \text{ г/дм}^3$

Зменшення виходу продукту та розміру часток осаду при підвищенні концентрації головним чином залежить від pH вихідного розчину.

Таким чином, ступінь вилучення іонів заліза з розчинів неорганічних солей заліза може сягати 45–50% при різних параметрах ведення процесу, що свідчить про доцільність застосування гідролізу для одержання

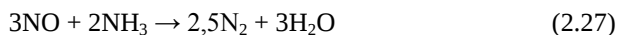
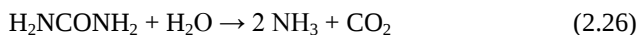
гідроокису заліза(III) у вигляді затравних кристалів у виробництві жовтих залізооксидних пігментів.

2.3. Зростання пігментних часток у присутності лужного агенту

Метод термічного гідролізу не може забезпечити високий ступінь перетворення солей заліза у гетит за рахунок виділення сірчаної кислоти, яка гальмує процес утворення твердої фази частково її розчиняючи. Тому на другій стадії синтезу пігментів необхідно застосовувати лужні речовини для стабілізації рН розчину на рівні, оптимальному для повного вилучення іонів заліза з розчину та одержання пігменту чистого кольору.

Найбільш розповсюдженим є спосіб аміачного осадження, але використання цієї речовини є небезпечним з боку охорони праці та екологічної точки зору. Вибір карбаміду, у якості осаджувача, є більш перспективним. Розрахунки матеріального балансу реагуючих компонентів у процесі гідролізу солей заліза і карбаміду показали, що іони амонію кількісно за стехіометрією нейтралізують сірчану кислоту [125].

Карбамід ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) представляє собою безкольорові кристали, без запаху, добре розчинні у воді, безпечні для здоров'я людини при роботі з ними. Карбамід широкодоступна сировина, щорічно у світі виробляється приблизно 100 мільйонів тон. Він використовується, як азотне добриво та сировина для синтезу карбамідоальдегідних (у першу чергу карбамідоформальдегідних) смол, а також у якості адгезивів для виробництва деревинно-волокнистих плит (ДВП) та меблів. Карбамід застосовують для очищення димових газів теплових електростанцій, котельних, сміттєспалювальних заводів, двигунів внутрішнього згорання та ін. від окисів азоту:



Карбамід зареєстрований як харчова добавка E927b та використовується у виробництві жувальної гумки.

Механізм і кінетика гідролізу карбаміду у воді або водяному розчині кислот досить повно досліджений у широкому діапазоні температур – 80–195°C [126]. Гідроліз карбаміду при температурі вище 80°C перебігає за двома стадіями: утворення ізоціанату амонію і гідроліз ізоціанату амонію з утворенням углеаміакатів (амонію карбонату), які надалі перетворюються у гідрокарбонат амонію, який розпадається на аміак і двоокис вуглецю:



Узагальнене рівняння реакції гідролізу карбаміду має наступний вигляд:



Відзначено, що обидві стадії процесу описуються кінетичним рівнянням першого порядку. При обробленні даних з кінетики гідролізу карбаміду одержана залежність зміни логарифма константи швидкості гідролізу карбаміду від pH розчину при температурі 100°C (рис. 2.20).

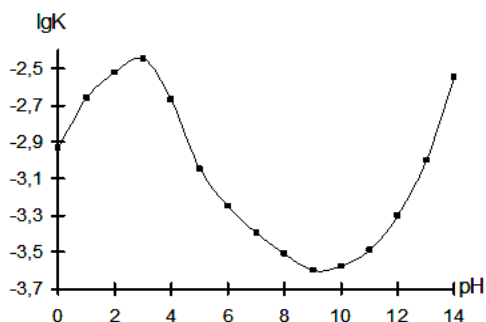


Рисунок 2.20 – Залежність логарифма константи швидкості (lgK) реакції гідролізу карбаміду від pH розчину [127]

Складний характер залежності константи швидкості сумарного процесу гідролізу карбаміду може бути пояснений багатостадійністю і складністю процесу. Отже реакція гідролізу карбаміду описується кінетичним рівнянням першого порядку, константа швидкості реакції якого, у інтервалі pH 3–12 знаходиться у межах $6,0\text{--}0,85 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$.

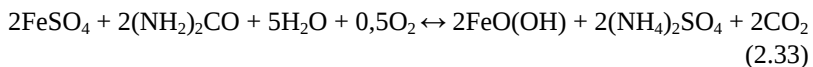
Така швидкість реакції значно нижче константи швидкості реакції гідролізу солей заліза, яка відноситься до швидких рідиннофазних реакцій і їх константа складає близько 10^9 c^{-1} [127]. Тому лімітуючою стадією

процесу гідролізу неорганічних солей заліза з карбамідом буде реакція гідролізу останнього.

2.3.1. Кінетика осадження гідроокису заліза(III) у присутності карбаміду

Для прогнозування перебігу реакції гідролізу солей заліза з карбамідом необхідно визначити її кінетичні характеристики (константу швидкості перебігу реакції, енергію активації та передекспоненційний множник). Вивчення кінетики процесу дає можливість одержати знання про механізм реакції та фактори, які впливають на швидкість її перебігу. Необхідність одержання таких даних обумовлена можливістю за їх допомогою керувати процесом синтезу продуктів заданої структури і дисперсності, у тому числі нанодисперсних розмірів. Виконані раніше дослідження [128–130] гідролізу солей інших металів у присутності карбаміду показали, що швидкість гідролізу карбаміду суттєво нижча, ніж швидкість гідролізу солей металів і має дуже складну залежність від рН розчину і температури. Кінетичні характеристики гідролізу кожного металу в присутності карбаміду різні та вимагають індивідуальних досліджень.

Хімічні реакції, які перебігають під час гідролізу сульфату заліза або хлориду заліза з карбамідом, дуже схожі:



Раніше були опубліковані роботи з одержання гідроокису цинку шляхом гідролізу солей цинку у присутності карбаміду [131], при цьому осаджений порошок характеризувався більш високою питомою поверхнею, ніж при звичайному осадженні лугом. Відомо, що за температури вище 60°C карбамід підлягає гідролізу з утворенням аміаку і двоокису вуглецю, аміак, що утворюється, і осаджує гідроокис заліза(III) [132]. При цьому суттєву роль відіграє можливість керування процесом синтезу з метою виробництва продуктів з заданими характеристиками: структурою, складом, дисперсністю та ін.

В літературі майже відсутні данні з кінетики гідролізу солей заліза в присутності карбаміду, що стримує розширене використання методу для удосконалення процесу гідролізу з метою синтезу цінних матеріалів:

нанодисперсних і модифікованих продуктів гідролізу. А також розширення сировинної бази для одержання залізовмісних продуктів шляхом включення до переробки промислових відходів: травильних розчинів, відходів гальванічних виробництв та ін. Переробка таких відходів допоможе вирішити ряд питань, серед яких: виробництво більше дешевого вітчизняного продукту здатного конкурувати на світовому ринку з іншими виробниками.

Об'єктом дослідження обрано сульфат заліза(II), який переважно використовується у промисловості як залізовмісна сировина і який міститься в багатотоннажних відходах – травильних розчинах металургійних виробництв.

У результаті досліджень одержані кінетичні характеристики гідролізу сульфату заліза(II) у присутності карбаміду, які представлені на рис. 2.21 у вигляді залежностей зміни концентрації солі заліза від часу гідролізу.

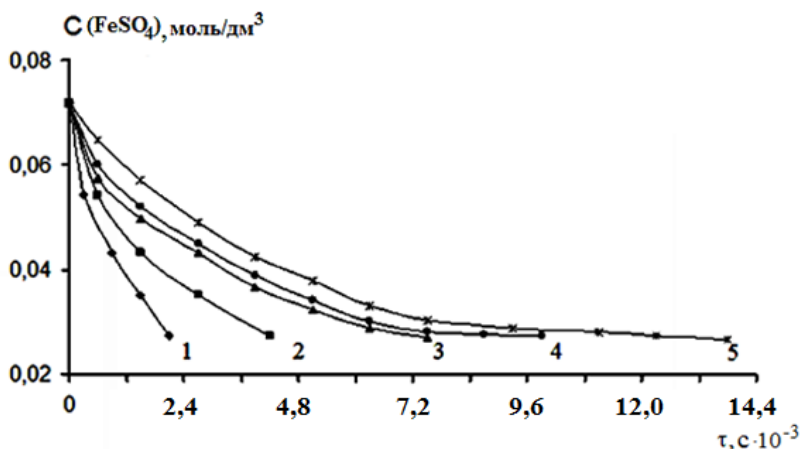


Рисунок 2.21 – Кінетична залежність сульфату заліза(II) ($C(\text{FeSO}_4)$, моль/дм³) при початковій концентрації 0,0719 моль/дм³, температурі 100°C та мольному співвідношенні карбаміду до сульфату заліза(II) ($n_k:n_z$): 1 – $n_k:n_z = 10$; 2 – $n_k:n_z = 5$; 3 – $n_k:n_z = 3$; 4 – $n_k:n_z = 2$; 5 – $n_k:n_z = 1,5$

Для порівняння та достовірності досліджень були побудовані кінетичні криві при різних концентраціях вихідного розчину. При дослідженні процесу гідролізу хлориду заліза(III) у присутності карбаміду криві мали аналогічний характер. Продування киснем повітря

реакційної суміші виконувалось аналогічно першій стадії синтезу пігменту.

Проведені раніше дослідження гідролізу солей цирконію, алюмінію та цинку в присутності карбаміду [128] показали, що стадією, яка лімітує процес гідролізу солей є стадія гідролізу карбаміду, продукт якого (іони амонію) кількісно за стехіометрією вступає у реакцію з сіллю металу. Це твердження експериментально підтвердилось і в даних дослідженнях для солей заліза. Тому для аналізу кінетичних характеристик були обрані розрахункові залежності концентрації карбаміду від часу (рис. 2.22а, б). Одержати такі експериментальні дані фотометричним методом не є можливим, тому що утворена суспензія має насичений жовтий колір.

На рис. 2.22а недостатньо чітко видно зміну концентрації карбаміду в часі, що обумовлено повільним процесом гідролізу. Тому на рис. 2.22б наглядно показана одна з залежностей (при $n_K:n_3 = 5$).

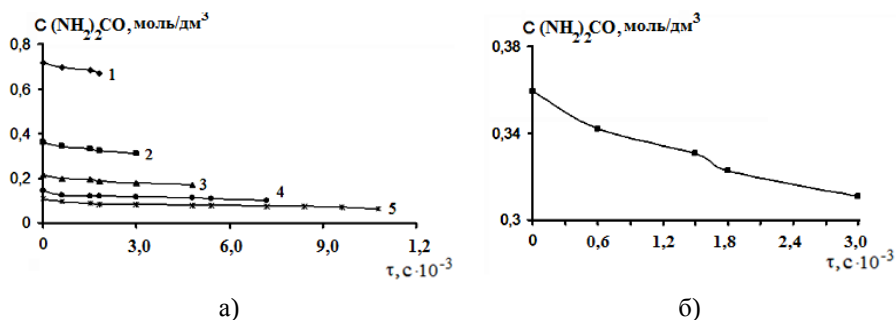


Рисунок 2.22 – Кінетична залежність концентрації карбаміду ($C(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, моль/дм³) при температурі 100°C та мольному співвідношенні карбаміду до сульфату заліза(II) ($n_K:n_3$): 1 – $n_K:n_3 = 10$; 2 – $n_K:n_3 = 5$ (б); 3 – $n_K:n_3 = 3$; 4 – $n_K:n_3 = 2$; 5 – $n_K:n_3 = 1,5$

Для визначення порядку реакції гідролізу карбаміду ці залежності були апроксимовані у вигляді прямих в координатах: $C_K=f(\tau)$, $\ln(C_K)=f(\tau)$, $1/C_K=f(\tau)$, $1/C_K^2=f(\tau)$, де C_K – концентрація карбаміду; τ – час від початку реакції.

За кутами нахилу прямих визначені відповідні значення констант швидкостей, які представлені у табл. 2.6.

Як видно з табл. 2.6, найбільше значення достовірності апроксимації відповідає константі швидкості для залежності $\ln(C_K) = f(\tau)$, що свідчить про перший порядок реакції гідролізу карбаміду і узгоджується з даними [128]. При цьому константа швидкості для температури 100°C приблизно дорівнює $K \approx 0,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Таблиця 2.6 – Значення константи швидкості реакції гідролізу карбаміду при обробленні кінетичних кривих у різних координатах

$C_{\text{п}},$ г/дм ³	$n_{\text{к}}:n_{\text{з}}$	$K(C_{\text{к}}) \cdot 10^5,$ моль/л·с (R^2)*	$K(\ln C_{\text{к}}) \cdot 10^5,$ с. ⁻¹ (R^2)*	$K(1/C_{\text{к}}) \cdot 10^5,$ л/моль (R^2)*	$K(1/C_{\text{к}}^2) \cdot 10^5,$ л ² /моль ² (R^2)*
10	10	2,05(0,915)	3,00(0,969)	3,33(0,949)	1,66(0,838)
	5	1,05(0,884)	3,16(0,960)	8,33(0,851)	8,33(0,840)
	3	0,58(0,879)	3,16(0,949)	15,00(0,895)	28,33(0,867)
	2	0,45(0,809)	3,66(0,899)	30,00 (0,863)	93,33(0,758)
	1,5	0,32(0,798)	3,66(0,875)	48,33 (0,827)	205,00(0,851)
	Серед- нє	0,88(0,857)	3,33(0,930)	8,33(0,877)	68,33(0,830)
24	10	5,00(0,814)	3,00(0,912)	1,66(0,872)	3,33(0,665)
	5	2,50(0,661)	3,16(0,868)	3,33(0,867)	16,67(0,879)
	3	1,43(0,690)	3,00(0,819)	6,67(0,717)	55,00(0,94)
	2	1,08(0,645)	3,66(0,890)	11,66(0,790)	155,00 (0,931)
	1,5	0,77(0,686)	3,83(0,905)	28,33(0,795)	305,00(0,943)
	Серед- нє	2,20(0,699)	3,33(0,896)	8,33(0,810)	106,66(0,702)

Аналогічно були визначені константи швидкості реакції (2.32) при інших температурах, залежність логарифмів яких від зворотної температури представлена на рис. 2.23.

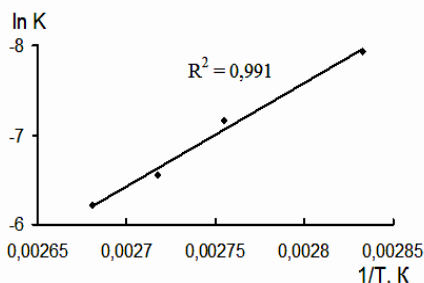


Рисунок 2.23 – Залежність логарифма константи швидкості гідролізу сульфату заліза(II) від зворотної температури при $C_{\text{п}} = 0,0719$ моль/дм³; $n_{\text{к}}:n_{\text{з}} = 10$

Апроксимація цієї залежності у вигляді прямої показала значення R^2 в межах помилки експерименту. З даних рис. 2.23 були визначені енергія активації та передекспоненційний множник для рівняння Арреніуса константи швидкості реакції (2.32), які мають, відповідно, такі значення:

$$-E = 93,859 \text{ кДж/моль};$$

$$-K_0 = 4,5 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}.$$

Таким чином швидкості реакції (2.32) $v_{\text{к}}$ можна представити рівнянням реакції першого порядку:

$$v_k = \frac{dC_k}{d\tau} = KC_k \quad (2.35)$$

Константа швидкості для реакції (2.32) буде записана наступним чином:

$$K = K_0 \cdot e^{-E/RT} = 4,5 \cdot 10^{-8} \cdot e^{-110289,3/T} \text{ c}^{-1} \quad (2.36)$$

Таким чином, рівняння, яке описує залежність концентрації заліза від часу гідролізу має вигляд:

$$\tau = \frac{1}{K} \cdot \ln \frac{C_k^0}{C_k^0 - C_{\text{Fe}^{2+}}^0} = 0,22 \cdot 10^{-8} \cdot \ln \frac{C_k^0}{C_k^0 - C_{\text{Fe}^{2+}}^0} \cdot \exp(-11289,3/T) \quad (2.37)$$

Як відомо з [133], для реакції першого порядку кінетичне рівняння (2.35) можна виразити через ступень перетворення реагенту, яке після інтегрування буде мати зручний для технологічного аналізу вигляд:

$$X_K = 1 - \exp(-K\tau) = 1 - \exp(-4,5 \cdot 10^{-8} \tau \exp(-11289,3/T)) \quad (2.38)$$

Це рівняння визначає аналітичну залежність ступеня гідролізу сульфату заліза(II) у присутності карбаміду від основних технологічних параметрів: температури, співвідношення початкових концентрацій реагентів і часу гідролізу.

Виконані дослідження підтвердили, що гідроліз сульфату заліза(II) у присутності карбаміду лімітується стадією гідролізу карбаміду за реакцією першого порядку. Визначено кінетичні параметри процесу гідролізу сульфату заліза з карбамідом та виведено кінетичне рівняння залежності ступеня перетворення сульфату заліза(II) від основних технологічних параметрів, за допомогою якого можна керувати процесом.

Розглянемо дисперсну систему, яка була одержана в процесі гідролізу неорганічних солей заліза з карбамідом. У мікрогетерогенній системі, частки якої завдяки великій масі не можуть брати участь в тепловому (броунівському) русі, відбувається седиментація (осадження) часток (підрозділ 1.4 монографії). Так як одержана система є полідисперсною – будуть спостерігатися різні швидкості осадження часток.

Дисперсну систему характеризують розподілом часток за розмірами і фракційним складом системи (вміст дисперсної фази в заданих межах радіусів часток). Ці характеристики одержують, аналізуючи кінетичні

криві осадження (криві седиментації), зазвичай це залежності маси осаду від часу осадження.

Так як досліджувана система є полідисперсною тому крива седиментації буде опуклою до осі ординат. Тангенси кутів нахилу дотичних у заданих точках кривої седиментації визначають швидкості седиментації відповідних фракцій часток. Знаючи швидкості осадження часток окремих фракцій, за [31] можна розрахувати їх розміри (радіуси).

Раніше проведені дослідження свідчать, що швидкість утворення часток гідроокису заліза при застосуванні хлориду і сульфату заліза однакова за умови використання однакового осаджувача (карбаміду) з відповідною концентрацією. Таким чином, для дослідження дисперсної системи одержаної в процесі гідролізу використано сульфат заліза і карбамід необхідної концентрації.

Відібрані проби, через певні проміжки часу, аналізували на торсіонних вагах (перед аналізом проби охолоджували для припинення реакції гідролізу).

В ході аналізу спочатку визначають показання торсіонних ваг m_0 , яке відповідає масі порожньої чашки в чистому дисперсійному середовищі (дистильованій воді). Наступним кроком аналізують потрібну пробу. Відзначають показання ваг $m_{\text{вим}}$ з певним інтервалом часу, вимірювання закінчують тоді, коли за попередній інтервал часу не відбулося зміни маси.

Для кожного вимірювання визначено масу осаду ($m = m_{\text{вим}} - m_0$) і відсотковий вміст часток в осаді ($m = m/m_{\text{max}} \cdot 100, \%$). На основі одержаних значень побудовано криву седиментації $m(\%) = f(\tau)$ та розраховано розмір часток осаду.

Досліджуючи дисперсну систему було виявлено, що з часом збільшується маса осаду і діаметр часток, так як значно скорочується час їх осідання. Для інших температур і масових співвідношень солей заліза і карбаміду ці залежності мають схожий характер. З одержаної залежності проводимо розрахунки (рис. 2.24).

На кривій рис. 2.24 всі точки з'єднують прямими лініями і провівши відповідні дотичні до кривих седиментації знаходять масу осаду (m_i) і часові інтервали (τ_i), які відповідають осадженню часток певного розміру. Проведені лінії відсікають відрізки Δm_i які відповідають масам осілих часток відповідного діаметру. Наступним кроком визначають діаметр осілих часток (d) для кожної ділянки седиментаційної кривої за формулою:

$$d = \sqrt{\frac{18\mu_0 \cdot w_{\text{ос}}}{(\rho - \rho_0)g}} \quad (2.39)$$

де $w_{\text{ос}}$ – швидкість осадження часток, м/с.

$$w_{\text{ос}} = \frac{h}{\tau} \quad (2.40)$$

де h – висота заглиблення чашки ваг у розчин, м, $h = 3,1 \cdot 10^{-3}$ м; τ – час осадження часток, с.

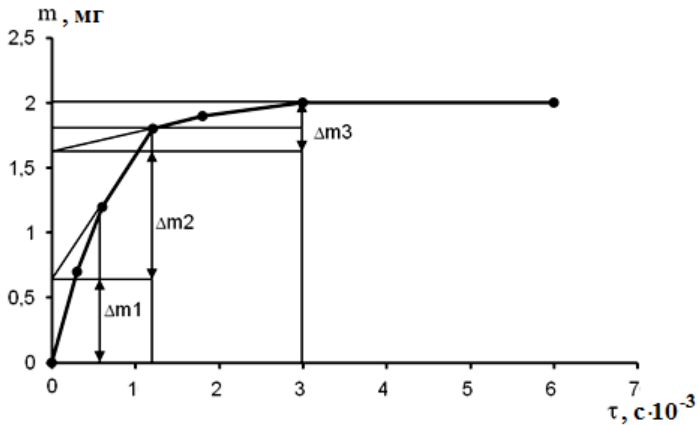


Рисунок 2.24 – Седиментаційна крива:
початкова концентрація сульфату заліза(II) $C_{\text{п}} = 10$ г/дм³,
температура $t = 100^{\circ}\text{C}$, мольне співвідношення карбаміду і солей заліза
 $n_{\text{к}}:n_{\text{з}} = 3$, $\tau = 2,4 \cdot 10^3$ с

За формулою (2.41) визначають середній діаметр часток для даної проби:

$$d_{\text{ср}} = \frac{N_1}{100} \cdot d_1 + \frac{N_2}{100} \cdot d_2 + \frac{N_3}{100} \cdot d_3 \quad (2.41)$$

Наведені розрахунки повторюють для кожної проби відібраної через певні проміжки часу після початку реакції гідролізу, результати зведено у табл. 2.7.

На основі проведеного аналізу встановлено, що для досліджених умов процесу гідролізу розмір часток осаду змінюється плавно з часом і контролюючи швидкість реакції гідролізу солей заліза з карбамідом, кількістю доданого карбаміду (порціями у ході процесу), є можливість одержувати частки заданого розміру.

Таблиця 2.7 – Залежність зміни розмірів часток осаду від часу гідролізу солей заліза з карбамідом при $C_{\text{п}} = 10 \text{ г/дм}^3$, $t = 100^\circ\text{C}$

Мольне співвідношення $n_{\text{к}}:n_{\text{з}}$	Час синтезу гідроокису заліза $\tau \cdot 10^{-3}, \text{с}$	Час осадження на торсійні ваги $\tau_i \cdot 10^{-3}, \text{с}$	Середній діаметр часток, $d_{\text{ср}}, \text{мкм}$
10,0	0,3	3,0	4,13
	0,6	3,0	4,56
	0,9	2,4	7,08
	1,5	2,4	10,9
5,0	0,3	3,0	4,48
	0,9	3,0	5,48
	1,5	3,6	6,43
	2,1	2,4	9,94
	2,4	2,4	11,2
3,0	0,6	3,0	5,10
	1,5	3,0	4,50
	2,4	3,0	5,34
	3,3	2,4	11,65
	4,2	2,4	11,90
2,0	1,2	3,0	5,48
	2,7	3,0	6,77
	4,2	3,6	5,12
	5,1	2,4	6,77
	6,0	2,4	9,71
1,5	1,2	3,0	4,51
	3,6	3,0	4,20
	6,0	3,6	5,72
	7,5	2,4	8,75
	8,4	2,4	10,50

2.3.2. Модель розрахунку процесу утворення твердої фази

Окиси та гідроокиси заліза – це порошкоподібні матеріали, дисперсний склад яких визначає властивості пігментів та матеріалів, до складу яких вони входять. Для їх одержання, в основному, застосовують методи хімічного осадження з розчинів залізовмісних солей. Осадження дисперсних порошків з кислих залізовмісних розчинів здійснюють шляхом нейтралізації розчину з наступним осадженням іонів заліза лужними реагентами як «швидким» (водні розчини лугів або газоподібний аміак), так і «повільним» (карбамід) методом.

Умови осадження в цих методах різні та суттєво впливають на властивості отриманих продуктів, в першу чергу на їх дисперсність і однорідність складу, які залежать від кінетики утворення твердої фази [24]. При одержанні дисперсних матеріалів технологічного призначення до їх якості пред'являються високі вимоги. Тому вивчення кінетики утворення дисперсної фази дає можливість прогнозувати і регулювати дисперсний склад твердої фази для одержання високоякісних пігментів і інших залізовмісних дисперсних матеріалів. Для реалізації мети доцільно скористатись методами математичного моделювання для проведення кінетичних розрахунків та порівняння одержаних даних за двома запропонованими методами.

Для розробки математичної моделі було прийнято, що процес утворення твердої фази являє собою коагуляцію молекул малорозчинного гідроокису заліза, що осаджується у результаті хімічної реакції гідролізу сульфату заліза, у двійковій, трійковій, четвертинній і т.д. частки. У результаті коагуляції утворюються агрегати з різною кількістю молекул гідроокису, що представляють собою тверду фазу.

Для розрахунку використовується теорія швидкої коагуляції Смолуховського, у якій утворення твердої фази представляється у вигляді бімолекулярних реакцій взаємодії часток, що утворюють дисперсну фазу [25]. При цьому всі зіткнення часток ефективні, а константа швидкості реакції швидкої коагуляції часток визначається їх дифузією. У якості вихідних одиничних часток, що утворюють тверду фазу, прийняті молекули гідроокису заліза, утворення яких лімітується хімічною реакцією гідролізу сульфату заліза(II). Для описання кінетики утворення твердої фази були складені диференціальні кінетичні рівняння коагуляційної взаємодії для перших 100 часток за прикладом утворення трьох видів часток:

$$\frac{dC_1}{dt} = -K \cdot C_1 \cdot C_1 - K \cdot C_1 \cdot C_2 \dots; \quad (2.42)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = K \cdot C_1 \cdot C_1 - K \cdot C_1 \cdot C_2 \dots; \quad (2.43)$$

$$\frac{dC_3}{dt} = K \cdot C_1 \cdot C_2 \dots \quad (2.44)$$

де $\frac{dC_1}{dt}$, $\frac{dC_2}{dt}$, $\frac{dC_3}{dt}$ – зміна в часі (τ) концентрації одиничної, двійкової та трійкової часток у системі, відповідно; K – значення константи швидкості

швидкої коагуляції часток, що для даних умов складає 10^8 моль/(дм³·с); C_1 , C_2 , C_2 – концентрації одиничної, двійкової та трійкової часток, моль/дм³.

Для аналізу методів осадження було обрано два варіанти розрахунків для умов [134]:

1. «Швидке» осадження. Було прийнято допущення, що розчин осаджувача, у стехіометричному співвідношенні, миттєво вводиться у розчин солі та відразу утворюється малорозчинний продукт гідролізу. Тому початкова концентрація одиничних часток перед утворенням твердої фази дорівнює стехіометричній концентрації сульфату заліза.

2. «Повільне» осадження. В якості осаджувача застосовується карбамід і використовуються результати проведених раніше експериментальних досліджень кінетики гідролізу солей заліза з карбамідом [125]. Дослідженнями було встановлено, що гідроліз сульфату заліза у присутності карбаміду лімітується гідролізом останнього за реакцією першого порядку з константою швидкості:

$$K_r = 4,5 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(-110289,3/T) \text{ с}^{-1}$$

Виходячи із цього, було прийнято, що концентрація гідроокису заліза, який утворився у результаті гідролізу сульфату заліза, дорівнює стехіометричній концентрації гідролізованого карбаміду, а у диференційне рівняння (2.42) було додано кінетичну складову реакції гідролізу карбаміду з відповідною константою швидкості:

$$\frac{dC_1}{d\tau} = -K \cdot C_1 \cdot C_1 - K \cdot C_1 \cdot C_2 \dots + K_r \cdot C_r; \quad (2.45)$$

де C_r – концентрація карбаміду, моль/дм³.

Комп'ютерна програма «Модель розрахунку процесу утворення твердої фази» об'єднує у собі вісім модулів, призначених для визначення можливого механізму, розрахунку кінетичних параметрів процесу утворення твердої фази при хімічному осадженні окисів заліза із залізовмісних розчинів та можливості керувати дисперсністю утвореної твердої фази [135].

Розрахунки виконувалися чисельним інтегруванням методом Ейлера з автоматичним вибором кроку інтегрування з точністю до 10^{-7} , який широко використовується для вирішення кінетичних завдань [136]. Програма була створена у середовищі Delphi 7.0 зі стандартними графічними елементами керування операційної системи Windows. Результати розрахунків виводяться у вигляді таблиці даних та графічних залежностей.

У програму входять наступні модулі:

1. Модуль вибору рівняння розрахунку.
2. Модуль розрахунку енергії активації та передекспоненційного множника процесу.
3. Модуль розрахунку кінетичних параметрів реакції n -го порядку
4. Модуль розрахунку швидкості реакції.
5. Модуль визначення кінетичних кривих процесу швидкої коагуляції.
6. Модуль визначення процесу витрати карбаміду на осадження твердої фази.
7. Модуль визначення процесу утворення твердої фази шляхом її осадження карбамідом.
8. Модуль визначення середньої кількості часток у агрегаті твердої фази.

Перші чотири модулі математичної моделі призначені для розрахунку кінетичних параметрів, а відповідно і лімітуючої стадії.

Модуль 1 дозволяє визначити рівняння для описання процесу осадження твердої фази лужними осадниками. Розрахунки ведуть за класичними рівняннями для визначення порядку реакції згідно різних вихідних даних: температури, концентрації солі заліза і лужного осаджувача. У якості критерію вибору оптимального рівняння використовували максимальне значення коефіцієнту апроксимації прямої у координатах $C_i = f(\tau)$. Константу швидкості процесу визначали як тангенс кута нахилу прямої у координатах $C = f(\tau)$

Модуль 2 дозволяє розрахувати енергію активації та передекспоненційний множник процесу відповідно обраному рівнянню (модуль 1) та на основі експериментальних даних. Енергію активації визначали як тангенс кута нахилу прямої у координатах $\ln k = f(1/T)$.

У *модулі 3* вихідними даними є експериментальні дані для різних інтервалів часу згідно різних умов проведення експерименту. У результаті розрахунків одержані графічні залежності ступеня вилучення іонів заліза від часу, приклад яких надано на рис. 2.25.

У *модулі 4* вихідними параметрами для розрахунку є передекспоненційний множник та енергія активації, які були одержані розрахунковим (модуль 2) або експериментальним шляхом. У результаті одержуємо графічну залежність константи швидкості реакції процесу від температури.

У *модулі 5* використовується теорія швидкої коагуляції Смолуховського (рівняння 2.42–2.44). Для описання кінетики утворення твердої фази були виведені диференційні кінетичні рівняння коагуляційної взаємодії для перших 100 часток. Результати розрахунків у модулі

виводяться у вигляді таблиці даних та характерних графічних залежностей зміни у часі концентрації коагулюючих часток з різним ступенем агрегації, приклад однієї з них представлений на рис. 2.26.

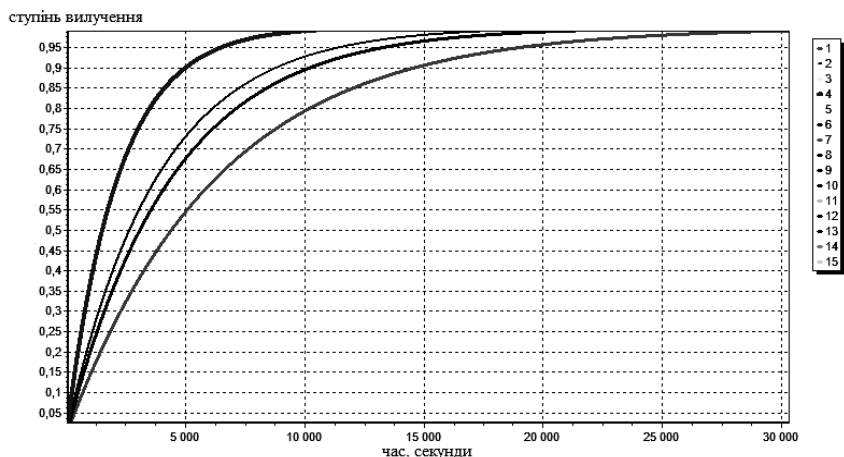


Рисунок 2.25 – Залежність ступеня вилучення іонів заліза від часу

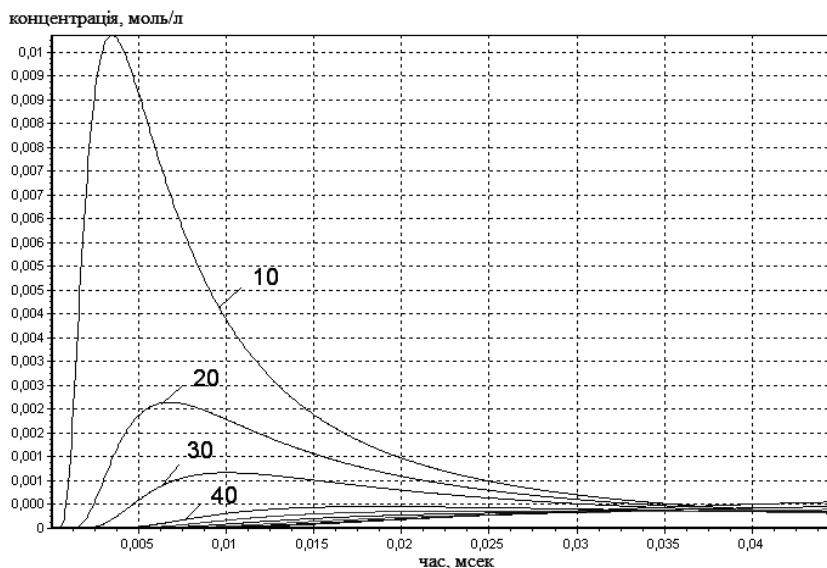


Рисунок 2.26 – Залежність зміни у часі концентрації агрегатів коагулюючих часток з різною первинною кількістю одиничних часток: 10 – десять часток; 20 – двадцять часток і т.д.

Для інтерпретації одержаних залежностей у якості характерних кінетичних параметрів утворення твердої фази були обрані зміни в часі сумарної концентрації агломератів коагулюючи часток ($\sum C_i$) і середньої кількості одиничних часток у агрегатах ($N_{\text{сеп}}$), що визначається наступним чином:

$$N_{\text{сеп}} = C_1^0 / \sum C_i \quad (2.46)$$

де C_1^0 – початкова кількість одиничних часток (молекул гідроокису).

За зміною $N_{\text{сеп}}$, що характеризує середній розмір утворених агломератів, можна робити висновки про кінетику утворення твердої фази.

Пробними розрахунками було встановлено, що константи швидкості коагуляції та гідролізу карбаміду відрізняються за своїми значеннями на декілька порядків і чисельне інтегрування спільних кінетичних рівнянь для варіанту розрахунку «повільного» осадження не можливе. Тому у другому варіанті розрахунку був використаний метод кінцевих різниць, що оснований на заміні перемінних функцій $C_i = f(\tau)$ їх дискретними значеннями.

Модуль 6 дозволяє розрахувати процес витрати карбаміду на осадження твердої фази, результати виводяться у вигляді графічних залежностей. Метод розрахунку полягає у подвійному чисельному інтегруванні спочатку кінетичного рівняння гідролізу карбаміду, а потім кінетичних рівнянь утворення твердої фази. Інтегрування процесу гідролізу карбаміду проводять до повного його розкладання.

У *модулі 7* був застосований метод кінцевих різниць. Інтегрування проводять до повного розкладання карбаміду (модуль 6). Результати розрахунків виводяться у вигляді таблиці даних та графічних залежностей, приклад яких наведено на рис. 2.27. Одержаний інтервал часу повного розкладання карбаміду τ_{max} поділяється на p рівних відрізків з відповідними змінами утвореного гідроокису заліза Δ_n і проводиться інтегрування рівнянь (2.42)–(2.44) на кожному інтервалі часу $\Delta\tau$ враховуючи, що концентрація утвореного гідроокису заліза змінюється ступінчато через дуже малі проміжки часу. При цьому після кожного етапу інтегрування кінцеві концентрації утворених агрегатів приймаються як початкові для інтегрування на наступному відрізьку $\Delta\tau_n$.

У *модулі 8* розрахована сумарна концентрація агломератів коагулюючих часток і середня кількість одиничних часток у агрегаті для двох варіантів розрахунку. Результати розрахунків виводяться у вигляді таблиці даних. При цьому час закінчення виконання розрахунків визначається динамічно, коли значення ($N_{\text{сеп}}$) наближалися до асимптоти.

Зміна середньої кількості часток в агрегатах ($N_{\text{сер}}$) при гідролізі з карбамідом більш повільна і розтягнута у часі, ніж при осадженні лугами, що дає можливість управляти розмірами утвореної твердої фази. Крім того, при гідролізі з карбамідом кінцеве значення ($N_{\text{сер}}$) значно менше, тобто утворена тверда фаза є високодисперсним осадом.

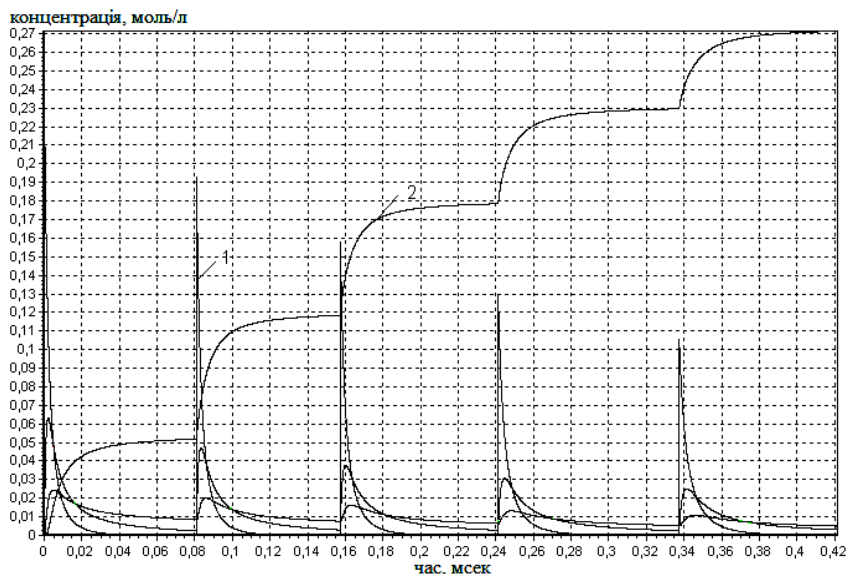


Рисунок 2.27 – Кінетичні залежності зміни концентрації агрегатів коагулюючих часток з різною кількістю первинних одиничних часток на перших п'яти кроках чисельного інтегрування методом кінцевих різниць:
1 – первинна частка; 2 – агрегат з п'яти часток

Аналіз розподілу за розмірами утворених агрегатів у кінці розрахунку показує, що при «повільному» осадженні утворюються монодисперсні частки, які мають велике промислове значення для їх застосування у різних галузях науки і техніки, зокрема у вигляді пігментів. Отже метод осадження гідроокисів заліза карбамідом має переваги над класичними методами синтезу.

Проведені розрахунки були перевірені експериментально. У ході досліджень була одержана мікрогетерогенна система, частки якої завдяки великій масі не можуть брати участь у тепловому (броуновському) русі, тому відбувається їх осадження у на дно ємності.

Дані, одержані у ході експерименту, вказують на те, що зростання часток твердої фази здійснюється у три стадії та є складним процесом,

тому що прямо залежить від рН реакційної суміші. За рН = 3–4 відбувається рівномірне зростання часток насиченого жовтого кольору, після чого зростання незначно уповільнюється. При підвищенні рН середовища до 6–7 спостерігається різке збільшення розмірів часток і їх значне потемніння. Тому необхідно контролювати рН і час гідролізу для одержання високодисперсного осаду чистого кольору.

Відсотковий склад кожної фракції вказує на явну перевагу методу гідролізу солей заліза з карбамідом.

2.4. Оброблення осаду гідроокису заліза(III) та утилізація утворених відходів

Заключним етапом синтезу залізооксидних пігментів є обробка утвореного осаду та надання йому товарного вигляду. Обробка осаду включає наступні операції: фільтрування, промивання, сушіння, прожарювання (за необхідності), подрібнення та пакування готового продукту. Але будь-яке виробництво утворює певну кількість відходів у вигляді стічних вод, газоподібних сумішей та шламу, тому до заключного етапу слід віднести і утилізацію утворених відходів.

Фільтрування та відмивання осаду.

У разі закінчення процесу осадження гідроокису заліза(III) суспензію пігменту заливають у збірник-усереднювач, для відділення грубих часток і домішок. Після чого масу направляють на вакуум-фільтр за допомогою насоса для відділення пігменту від маткового розчину. Фільтрат який містить сульфат амонію надходить у збірник, з якого здійснюється його перероблення з одержанням гранульованого сульфату амонію.

Осад промивають хімічно очищеною водою до зникнення в промивних водах водорозчинних солей заліза і сульфатів. Промивання здійснюють репульпацією з фільтруванням на барабанному вакуум-фільтрі. Для досягнення потрібного ступеня відмивання достатньо 3–5 репульпацій при співвідношенні вода:осад = 1:3, для вимивання з нього розчинних речовин, кількість яких не повинна перевищувати 0,3–0,6% згідно ДСТУ 18172–80 на жовтий залізооксидного пігмент. Продуктивність барабанного вакуум-фільтру при промиванні пігменту складає 30–35 (кг·ч)/м². Промивні води надходять в окремий збірник, а після чого використовуються як технічні води в циклі виробництва. Вони містять в своєму складі невелику кількість сульфату заліза(II) (приблизно 5 г/дм³) та сульфату амонію (приблизно 30 г/дм³).

Дослідами визначено, що на швидкість і якість фільтрації (кількість гідроокису заліза, що залишається у фільтраті) значно впливає температура

і рН суспензії. Піддавати фільтруванню необхідно свіжоприготовану суспензію [137]. Кількість рідини, що залишається після фільтрування, в осаді залежить від його гранулометричного складу і способу поділення твердої та рідкої фази. Чим менше розмір часток осаду тим вище їх питома поверхня ($\text{м}^2/\text{г}$) і тим більша кількість рідини, що залишається, доводиться на одиницю маси осаду. Тому необхідно вирощувати агрегати осаду до необхідних розмірів або обирати відповідний метод фільтрування.

Сушіння та прожарювання осаду.

Для сушіння відмитий осад пігменту направляють до сушарки. Для цього застосовують сушарки різних типів: вальцово-стрічкові, барабанні, вакуумні сушарки, сушильні барабани та ін. Встановлено, що оптимальна температура сушіння складає $110\text{--}120^\circ\text{C}$; за рахунок цієї температури усувається зеленуватий відтінок продукту і колір його стає чистіше та яскравіше. Подальше підвищення температури приводить до потемніння осаду, що пов'язане з переходом гідроокисів заліза у окиси. На виході із сушарки гази містять приблизно 5% пігменту, який вловлюється електрофільтром. Гази, які викидаються в атмосферу після електрофільтру містять $2,5 \text{ мг/м}^3$ пігменту ($\text{ГДК} = 4 \text{ мг/м}^3$) та пару води при витраті повітря $20 \text{ м}^3/\text{год}$.

У якості теплоносія застосовують пару або повітря, які підігріваються до необхідної температури у спеціальному рекуператорі, що обігрівается топковими газами. Висушений пігмент пропускають через дезінтегратор, що працює у замкненому циклі із сепаратором.

У разі необхідності проводять подальше оброблення гідроокису заліза з одержанням червоного залізооксидного пігменту шляхом прожарювання осаду, яке зазвичай здійснюють у діапазоні температур $400\text{--}700^\circ\text{C}$.

Варіювання температурою процесу призводить до зміни кольору осаду від помаранчево-червоного до вишневого. Тому змінюючи температуру можна одержувати ті кольори та відтінки, які технологічно необхідні, але по мірі потемніння кольору підвищується дисперсність порошку, що теж необхідно враховувати при виготовленні пігментів. Одержаний в такий спосіб червоний порошок є гематитом та буде відповідати високій якості. Топкові гази, що виходять з прожарювальної печі, уловлюються за допомогою електрофільтру.

Подрібнення, пакування готового продукту та правила роботи з ним.

У багатьох випадках на завершальних стадіях одержання пігментів здійснюють їх подрібнення і мікронізацію. Для підвищення ефективності процесу необхідно безупинно видаляти з робочої зони млинів фракції часток, що не вимагають подальшого подрібнення. Для цього у замкнений цикл з млинами включають аеро- або гідросепаратори. При досягненні

розміру часток 10,0–1,0 мкм подальше сухе подрібнювання стає практично неможливим і продовжувати його можна лише у присутності ПАР, які прискорюють процес подрібнення на 30–60% і перешкоджають агрегації. Мокре подрібнення дозволяє одержувати частки розміром 0,2–1,0 мкм.

Однак після мокрого подрібнення, як правило, необхідно видаляти рідину. Для цього отриману суспензію пігменту коагулюють, вводючи осаджувач (сульфат алюмінію, рідке скло) або флокулянти в незначних кількостях (0,001–0,5%) поліелектролітів (поліакриламід, гідролізованого поліакрилонітрилу, карбоксиметилцеллюлози та ін.). Пігмент, що випав в осад, фільтрують, додатково промивають і сушать. Подрібнення супроводжується забрудненням пігментів («намолом»), що утворюються в результаті стирання робочих частин млинів. Усе це змушує шукати способи, що виключають подрібнення з технологічних процесів виробництва пігментів.

Пігменти пакують у щільні дерев'яні бочки, фанерні барабани масою 50, 75 і 200 кг, дерев'яні ящики масою 10–30 кг або мішки масою 25–50 кг. Тара усередині обкладається обгортковим папером, всередину вкладають паспорт [65].

При роботі з продуктом бажано уникати операцій, що призводять до утворення пилу, використовувати засоби індивідуального захисту органів дихання. За ступенем дії на організм пігмент належить до IV класу небезпеки (малонебезпечна речовина). При виробництві продукту застосовують:

- протипиловий респіратор типу В–2К, «Росток» або інші маски одноразового використання або короткострокової дії згідно з NF EN 149 2001;
- захисний костюм і каску (типові норми видачі або EN 397);
- захисне взуття (EN 345 і EN347), захисні рукавиці (EN 374–3), захисні окуляри (CE EN 166).

Необхідно дотримуватися рівня концентрації пилу в повітрі робочої зони нижче 10 мг/м^3 (ГДК пилу – 6 мг/м^3 згідно залізу).

Пігменти не становлять небезпеки для водного середовища. Розкладаються за більшості фільтраційних процесів і (або) процесів осадження. Стабільні в абіотичних умовах протягом ($\tau_{1/2}$) 30–70 діб (надзвичайно стабільне). Кумулятивність – слабка. ГДК у водних об'єктах рибогосподарських водоймищ – $0,1 \text{ мг/дм}^3$ (згідно залізу), що відноситься до IV класу небезпеки. ГДК у водних об'єктах побутового, питного і культурно-побутового призначення – $0,3 \text{ мг/дм}^3$ (згідно залізу), що відноситься до III класу небезпеки. У повітряному середовищі та стічних водах токсичних сполук не утворює. ГДК пігментного пилу у повітрі – 0,04

мг/м³ (згідно залізу), що відноситься до III класу небезпеки. Для ґрунту – нормативи не встановлені. Не трансформується у навколишньому середовищі та не є біоаккумулятивною стійкою токсичною речовиною. Речовина не викликає порушення озонового шару.

Продукт не є шкідливим для захоронення у промислових або санітарних відстійниках. Не має шкідливих відходів згідно з 2000/532/ЄС від 3.05.2000 «Про твердження європейського каталогу відходів». Продукт можна утилізувати вторинним переробленням або відновленням. При відсутності можливості вторинного переробленням або утилізації, знищення відходів і тари виконувати відповідно до національного і місцевого законодавства. Продукт транспортують усіма видами транспорту відповідно до правил перевезення, що діють згідно даному виду транспорту. Вантаж не класифікується як небезпечний відповідно до міжнародних правил перевезення. Обов'язкова наявність знака «Берегти від вологи».

Утилізація стічних вод виробництва залізооксидних пігментів.

У процесі виробництва не утворюється твердих відходів, пилогазова суміш очищується у електрофільтрі. Найбільшу проблему становлять стічні води від процесів фільтрування та промивання осаду. Найбільш розповсюдженим способом переробки стічних вод виробництва залізооксидних пігментів є їх перероблення з одержанням гранульованого сульфату амонію (рис. 2.28).

Сульфат амонію являє собою білі, прозорі кристали форми подовженого ромба величиною від сотих і десятих часток міліметра до 6–8 мм і більше. Густина кристалічного сульфату амонію при 20°C становить 1,768 г/см³. Наसипна маса залежно від крупності кристалів і вмісту вологи коливається в межах 780–830 кг/м³. Сульфат амонію, добре розчиняється у воді, з підвищенням температури його розчинність збільшується. Хімічно чистий сульфат амонію містить 21,237% азоту або 25,76% NH₃. Сульфат амонію широко застосовують як мінеральне добриво. Також використовують у виробництві віскозного волокна, у харчовій промисловості (харчова добавка E517), у технології хлорування води та виробництві марганця електролізом.

Згідно технологічної схеми (рис. 2.28) стічні води (фільтрат), що містять сульфат амонію, зі збірника (1) подаються на випаровування у випарний апарат (2). Після випаровування концентрований розчин збирають у збірнику (3), з якого його безперервно подають у сушарку-гранулятор (4). Готовий продукт направляють на пакування. Конденсат після випаровування збирають та направляють у цикл виготовлення

пігментів. Гази, що відходять, підлягають сухому очищенню у циклоні (5) та мокрому – на скрубєрі (6), після чого викидаються у атмосферу [8].

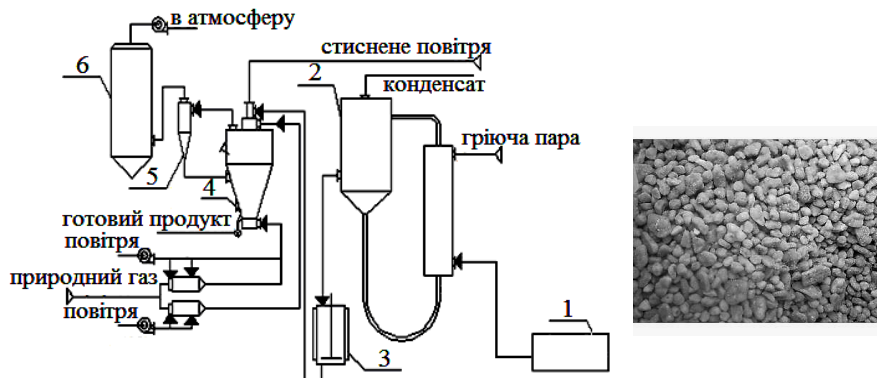


Рисунок 2.28 – Технологічна схема виробництва гранульованого сульфату амонію: 1 – збірник сульфату амонію; 2 – випарний апарат; 3 – збірник випарного розчину; 4 – сушарка-гранулятор; 5 – циклон; 6 – скрубєр

Також у виробництві залізооксидних пігментів утворюються фільтраційні і промивні води, що містять колоїдні частки заліза(III), які не осідають і підлягають фільтруванню. Така вода може бути направлена на початок циклу для розведення реагентів або очищена.

У наш час перевагу віддають способам і методам, що є безреагентними і екологічно безпечними. Новим, цікавим і екологічно безпечним методом є мікробіологічне очищення залізовмісних стічних вод, при якому специфічні бактерії окиснюють залізо(II), а продукти окиснення компактно ущільнюються. Після чого вода фільтрується з використанням фільтрів простої конструкції. Авторами [138] пропонується використання залізобактерії роду *Leptothrix*, яка дозволяє знизити концентрацію заліза на 67–98% при вихідній концентрації 500–1000 мг/дм³. Передбачається можливе використання отриманого осаду як пігменту або рециркуляція в технології виробництва пігментів. Але необхідно додатково встановити правила застосування цього методу для очищення стічної води. Якщо у якості вихідної сировини були застосовані відпрацьовані травильні розчини або у виробництві пігментів використовують інші хімічні сполуки, наприклад, органічні модифікатори, тому слід вивчити вплив таких речовин на залізобактерії.

Тому досліджували можливість застосування методу ультразвукового оброблення для очищення води та збільшення виходу продукту. Під дією ультразвуку підвищується дисперсність і відбувається швидка коагуляція зважених часток з утворенням осадів [139–140]. Ультразвуковий генератор УЗДН–А має наступні характеристики:

- робоча частота генератора і випромінювача – $22+1,65$ кГц;
- інтенсивність звуку до 100 Вт/см³.

У результаті експерименту було одержано графічну залежність (рис. 2.29), яка свідчить, що найкращі результати були одержані при максимальній інтенсивності звуку 100 Вт/м³. При цьому ступінь вилучення заліза(III) з розчину досягла 64% через 30 хвилин обробки. Подальший вплив ультразвуку чинить зворотний ефект, тобто відбувається руйнування часток і їх перехід у колоїдний стан.

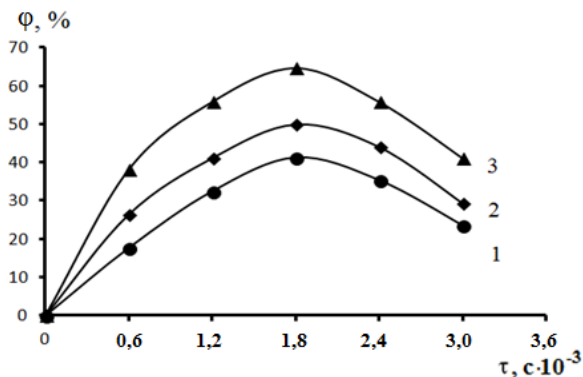


Рисунок 2.29 – Залежність виходу продукту (ϕ , %) від часу оброблення води (τ , с $\cdot 10^{-3}$) ультразвуком

Результати досліджень були використані для удосконалення технологічної схеми виробництва жовтих залізооксидних пігментів. Стадія коагуляції колоїдних часток зображена на рис. 2.30.

Стічна вода подається в ультразвукову колонну (2) напірним насосом (3) і обробляється ультразвуком від генератора (1) з частотою 22 кГц та інтенсивністю 100 Вт/см³ протягом 30 хв. Після ультразвукового оброблення стічна вода направляється на фільтрування до електрофільтру (4) для відділення укрупнених часток осаду гідроксиду заліза. Фільтрат відводиться у збірник очищеної води (5), з якого направляється на початок циклу виготовлення пігментів для розведення реагентів або застосування для інших технічних потреб.

Економічні витрати на такий спосіб очищення порівняно не високі, тому можна рекомендувати його для використання у промисловості.

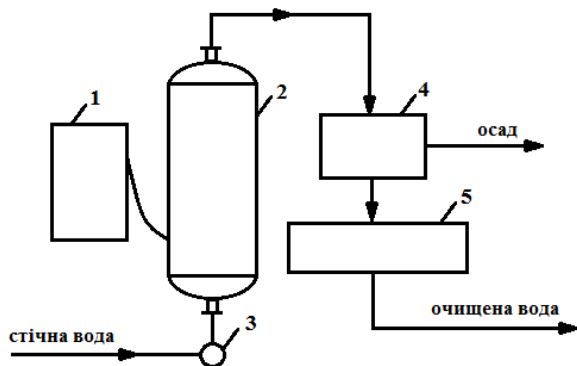


Рисунок 2.30 – Схема акустичної коагуляції колоїдних часток:
1 – генератор ультразвукових коливань; 2 – ультразвукова колонна;
3 – напірний насос; 4 – електрофільтр; 5 – збірник очищеної води

2.5. Дослідження властивостей та галузі застосування одержаного гідроокису заліза(III)

Гідроокис заліза(III) широко використовується у якості пігментів, тому були проведені дослідження властивостей синтезованих порошків згідно вимог, що висуваються до жовтих залізооксидних пігментів.

Візуально було встановлено, що одержаний осад має яскраво-жовтий колір та вільний від сторонніх включень. За числом, розміщенням та інтенсивністю дифракційних максимумів кристали осаду мають структуру $\alpha\text{-FeO(OH)}$, що характерно для жовтих залізооксидних пігментів.

Інструментальними методами колір пігментів визначається сукупністю явищ розсіювання і поглинання світла їх частками [141]. Об'єкт, що рівномірно розсіює повністю або частково поглинаючий колір у всій видимій області спектра (довжина хвиль – 760–380 нм), є безбарвним (білим; чорним або сірим). Якщо речовина поглинає якусь частину спектра, тому вона буде зафарбована у колір додатковий до поглиненого. Додатковими називаються кольори, здатні при змішуванні давати білий колір.

Кількісна і якісна характеристика кольору ґрунтується на використанні трьох координат кольору X, Y, Z, які характеризують кількості трьох первинних кольорів, що дозволяють відтворити даний колір (червоний, зелений, синій). Співвідношення кожної координати

кольору до суми трьох координат представляють собою координати кольоровості.

Для оцінювання кольору використовують такі поняття, як колірний тон (або домінуюча довжина хвилі), чистота кольору (насиченість) і яскравість. Дані вимірювання занесено до табл. 2.8.

Таблиця 2.8 – Колірні характеристики жовтих залізооксидних пігментів

Зразок	Координати кольору			Координати кольоровості		Чистота кольору, %	Колірний тон, нм
	X	Y	Z	X	Y		
Промисловий зразок марки Ж-0	55,55	45,93	6,643	0,5137	0,4248	55	589
Лабораторний зразок	59,29	47,87	7,897	0,5175	0,4178	55	588

З таблиці 2.8 видно, що досліджувані зразки за кольором близькі до промислового зразку жовтого залізооксидного пігменту марки Ж-0. Виходячи з візуального порівняння – отримані пігменти відрізняються більшою яскравістю стосовно промислового зразку.

З метою вивчення стабільності та можливої леткості порошку, був виконаний його термогравіметричний аналіз у широкому діапазоні температур (рис. 2.31).

Спочатку відбувається видалення вологи, а потім жовтий гідроокис починає переходити у червоний окис. Отже жовтий гідроокис заліза стійкий до температури 200–250°C, ці дані слід враховувати при використанні пігменту у процесах високотемпературної обробки (наприклад виготовлення цегли та ін.).

Як відтінок, так і інтенсивність фарбування є функцією розміру часток. Інтенсивність фарбування жовтих залізооксидних пігментів має свій максимум при середньому розмірі часток близько 0,2–0,3 мкм і зменшується зі збільшенням або зменшенням їх розміру [142]. Пігменти з вузьким розподілом часток за розмірами мають високу чистоту кольору.

Результати дисперсного аналізу гідроокису заліза(III) представлені у Додатку 6. Мікрофотографії свідчать, що характер морфології гідроокису заліза(III) зберігається. Кристали мають голчасту структуру з розмірами часток 250–300 нм, припустимими у виробництві пігментів насиченого кольору.

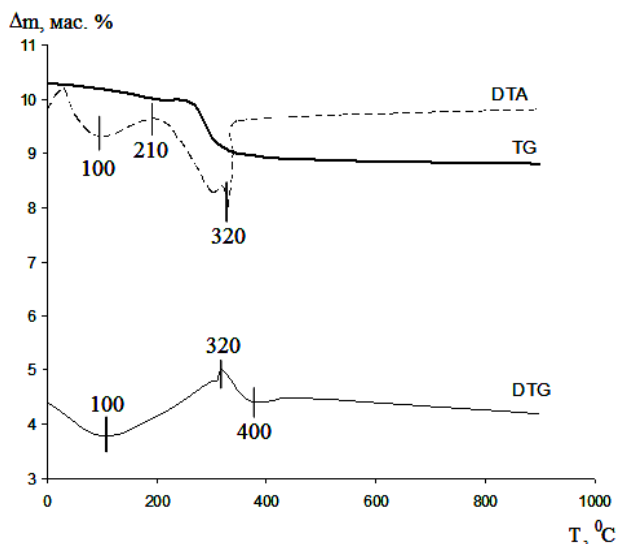


Рисунок 2.31 – Термогравіметричний аналіз синтезованого гідроокису заліза

Щоб використовувати отримані гідроокиси заліза(III) у промисловості, потрібно дотримуватися певних вимог, щодо вмісту в них сторонніх домішок. Наявність хлорид- і сульфатіонів у зразках може бути тим фактором, який, наприклад, здатен значно обмежити галузі використання лаків і фарб, що містять такий пігмент. Кількість хлоридіонів у жовтих залізооксидних пігментах не повинна перевищувати 0,5–1,5%, а вміст сульфатіонів – 0,3–0,8% [143]. Для виявлення цих речовин у зразках були здійснені дослідження процесу відмивання гідроокису заліза(III), одержаного із розчинів хлориду і сульфату заліза(II). Відмивання гідроокисів заліза(III) від аніонів вихідної солі суттєво залежить від структури одержаного осаду, температури промивної води і кратності промивання. Відмивання проводилось дистильованою водою з температурою 20–50 $^{\circ}\text{C}$ при співвідношенні вода:вихідна суспензія – 1:1. Для досягнення нормативного вмісту аніонів достатньо 4–5 промивань залежно від температури промивних вод.

З метою визначення можливої галузі застосування гідроокису заліза(III) у якості жовтого залізооксидного пігменту був здійснений порівняльний аналіз фізико-хімічних властивостей порошків промислового та лабораторного зразку (табл. 2.9). Синтезований гідроокис заліза(III) має аналогічні фізико-хімічні властивості та може бути застосований у якості

пігменту у лакофарбовій, будівельній, паперовій і гумовій промисловості, а також для виробництва кераміки та художніх фарб.

Таблиця 2.9 – Порівняльна таблиця фізико-хімічних властивостей пігментів промислового та лабораторного зразків

Параметр	ДСТУ 18172–80	Промисловий зразок	Синтезований зразок
Колірний тон, мкм	580–595	589	588
Колір: візуальний метод	У допустимих межах кольору паст затверджених зразків		
Масова частка речовин, розчинених у воді, %	0,3–0,8	0,5	0,5
pH водної суспензії	4,0–7,0	5,0	4,5
Диспергування за 30 хв., мкм	15–25	15	18
Маслоємність, г/100 г пігменту	30–60	40	43
Покривність, г/м ²	15–20	20	20
Гідрофільність, %	≤ 15	13	11,8
Питома поверхня, м ² /г	1–100	78,9	85,4
Константа фільтрування, м ³ /год	–	1,5	1,8

Результати аналізу одержаного пігменту у виробництві лакофарбового матеріалу показали, що покриття відповідає встановленим нормам та може знайти своє застосування для фарбування фасадів та приміщень (табл. 2.10).

Таблиця 2.10 – Результати аналізу лакофарбового матеріалу

Показник	Промисловий зразок	Синтезований зразок
Тип лаку	ПФ–060Н	
Зовнішній вигляд лаку	Однорідна рідина без механічних домішок	
Умовна в'язкість за віскозиметром ВЗ–246 з діаметром сопла 4 мм, с	60–80	
Масова частка летких речовин, %	30	
Вміст пігменту, %	50	
Зовнішній вигляд плівки	Однорідна без розшаровування, зморшок і сторонніх включень	
Твердість плівки за маятниковим приладом ТМЛ (маятник А), ум. од.	0,10	0,11

2.6. Утилізація відпрацьованих травильних розчинів

Вибір метода очищення відпрацьованих травильних розчинів залежить від багатьох факторів:

- витрати, концентрації та складу стічних вод;
- можливості та економічної доцільності вилучення домішок зі стічних вод;
- вимог до якості очищеної води при її використанні для повторного і оборотного водопостачання та викидання у водоймище;
- потужності водоймища;
- наявності районних або міських очисних споруд.

У таблиці 2.11 показані концентрації основних забруднень стічних вод травильних відділень окремих українських металургійних і метизних заводів.

Таблиця 2.11 – Концентрації основних забруднень стічних вод травильних відділень металургійних і метизних заводів

Завод	Вміст, г/дм ³		
	H ₂ SO ₄	FeSO ₄	Зважені частки
Нижньодніпровський трубний	0,5–2,0	1,0–10,0	0,3
Трубопрокатний	0,5–2,5	1,0–9,5	0,35
Дніпропетровський металургійний	0,5–2,0	0,5–6,0	0,2–0,3
Запорізький металургійний	0,2–2,0	0,5–6,0	0,3
Запорізький метизний	0–1,5	0,5–10,0	0,4
Дніпропетровський метизний	0–1,5	0,3–8,0	0,4
Дніпрспецсталь	0,2–2,0	0,5–8,0	0,3

Відпрацьовані травильні розчини утворюються шляхом кислотної обробки поверхні металу з метою видалення окалини і окислів. У цехах травлення використовується сірчана і, в незначних кількостях, соляна кислота. Після травлення метали промивають, так утворюються промивні стічні води, які містять 0,5–5,0 г/дм³ сірчаної кислоти, 0,8–5,0 г/дм³ сульфату заліза і до 300 мг/л зважених часток (окалина, пісок та інші механічні домішки [145]).

Основними галузями спеціалізації Дніпропетровської області є: чорна металургія і машинобудування (і насамперед важке), а також хімія і електроенергетика. Область є провідним виробником в Україні марганцевої (100%) і залізної руди (до 90%), виробляє до 2/3 сталевих труб і до 70% прокату від загальноукраїнського рівня. Таким чином, регіон є

основною металургійною і машинобудівною базою України. На металургійних і машинобудівних підприємствах утворюються великі кількості залізовмісних стічних вод у вигляді відпрацьованих травильних розчинів, які практично не використовуються, а переробляються з одержанням шламів.

Але в той же час, такі відходи є чистою залізовмісною сировиною і можуть бути застосовані для одержання залізооксидних пігментів. Вітчизняна промисловість виробляє жовтий залізооксидний пігмент, в якому спостерігається значний попит, в недостатній для потреб країни кількості лише другого і третього сорту, що зумовлено не тільки недосконалістю існуючих технологій, але і недоліками вихідної сировини – залізовмісних відходів виробництва пігментного окису титану(IV) сульфатнокислотним методом.

Розглянемо переваги та недоліки існуючих методів перероблення відпрацьованих травильних розчинів.

Існують методи перероблення відпрацьованих травильних розчинів (ВТР) практично будь-якого складу (табл. 2.12), але поширення знайшли лише методи кристалізації залізного купоросу з ВТР сірчанокислого травлення (табл. 2.13) і методи термічної регенерації ВТР солянокислого травлення з одержанням окису заліза [145–146].

Таблиця 2.12 – Методи перероблення відпрацьованих травильних розчинів

№	Метод перероблення ВТР	Продукт
1	Вапняна нейтралізація	Шлам
2	Нейтралізація аміаком	Сульфат амонію, магнетит
3	Регенерація методом кристалізації солей	Залізний купорос
4	Термічний метод регенерації	Гематит
5	Електрохімічний метод	Металеве залізо

На невеликих підприємствах ВТР не переробляють. У зв'язку з цим найбільше поширення знайшла нейтралізація з утворенням відходів. Найпростіше утилізувати зневоднений після нейтралізації ВТР шлам або шлам без зневоднювання (а ще простіше і ВТР без попереднього оброблення). На близько розташованих підприємствах їх використовують як специфічну сировину, наприклад, у якості коагулянту при очищенні стічних вод, нейтралізатора при переробленні лужних відходів та ін. Такі методи знайшли саме широке застосування тому, що вони, як правило, не вимагають значних капітальних витрат [62].

Таблиця 2.13 – Склад стічних вод від травлення чорних металів сірчаною кислотою

Показники забруднення	Стоки травильних ванн	Промивні води
Зважені речовини, г/дм ³	0,25–0,50	0,13–0,40
Залізний купорос, г/ дм ³	100–300	0,50
Сірчана кислота, г/ дм ³	30–100	0,50
Залізо, г/ дм ³	40–76	0,10
Сульфати, г/ дм ³	90–150	0,33
Хлориди, г/ дм ³	14–86	0,01
Окиснювання, г/ дм ³	–	14,0
pH	1–2	4,0–4,5
Температура, °C	30–80	–

Аналіз порівняння низки методів перероблення ВТР показав, що найпростішим методом очищення є нейтралізація стоків зі скиданням їх у шламонакопичувач. Але цей метод не тільки не забезпечує захисту середовища, але і в економічних відносинах поступається іншим, якщо враховувати вартість спорудження шламонакопичувача. Нові методи з вилучення коштовних компонентів за капітальними вкладеннями суттєво поступаються вапняній нейтралізації, однак за рахунок реалізації цих продуктів (магнетиту в якості залізооксидного пігменту та сульфату амонію, як добрива) вони не тільки можуть конкурувати зі звичайною нейтралізацією, але і стають рентабельними.

Найбільш економічним, за даними розрахунків, виявився метод перероблення ВТР з одержанням залізного купоросу за умови використання фільтрату для повторного травлення. Незважаючи на те, що одержаний купорос має високу якість, метод стає економічно не вигідним навіть у порівнянні зі звичайною нейтралізацією. Звідси впливає доцільність перероблення ВТР безпосередньо на підприємствах тому, що споживачі залізного купоросу, як правило, використовують його для одержання оксидів заліза. Для народного господарства доцільніше одержувати цей продукт безпосередньо з ВТР, минаючи стадію вилучення купоросу, навіть із урахуванням заходів з метою підвищення чистоти вихідного розчину. Промивні води можуть перероблятися за комплексною схемою перероблення ВТР або незалежно від них [147–149]. Є приклади ступінчатого (послідовного) використання неочищеної води на промислових агрегатах без зниження якості продукції. Одним з напрямів є очищення використаних вод до норм, що відповідають вимогам технології та організації оборотного водопостачання [148].

Установки для перероблення ВТР з одержанням пігментів є малогабаритними, всі апарати, що у них використовуються, є простими та серійно випускаються. Проведені лабораторні дослідження показали, що відпрацьовані травильні розчини від травлення чорних металів сірчаною кислотою можуть бути використані у якості сировини, але є ряд вимог до такої сировини:

- травильні розчини являють собою висококонцентровані кислі розчини, рН яких не буде сприяти осадженню гідроокисів заліза. Тому необхідно ввести додаткову стадію по зменшенню кислотності розчину;

- концентрація солей заліза може сягати $300\text{--}500\text{ г/дм}^3$, а як відомо з численних літературних та власних експериментальних даних, підвищення концентрації сульфату заліза вище $120\text{--}150\text{ г/дм}^3$ сприяє зеленуватому відтінку пігменту. Якщо такий відтінок не є технологічною умовою, тому існує потреба доведення ВТР до необхідних концентрацій. З цією метою можна використовувати промивні води виробництва пігментів;

- відпрацьовані травильні розчини, окрім сульфату заліза, містять домішки, які можуть впливати на технологічний процес або на якість виробленого продукту. Тому травильні розчини кожного виробництва повинні бути досліджені та підібраний індивідуальний технологічний регламент. Наявність домішок може дещо звужити галузь застосування синтезованих пігментів, так пігменти осаджені з ВТР не можуть бути використані у косметичній промисловості або додаватись до художніх фарб та будівних матеріалів для внутрішнього оздоблення приміщень. Але вони можуть знайти своє застосування для фарбування фасадів, автомобілів, виготовлення ґрунтовок, тротуарної плитки та ін.

Існують способи перероблення ВТР з одержанням пігментів, що мають ряд недоліків, які потрібно усунути опираючись на отриманий досвід.

Автори [150] пропонують утилізувати кислі залізовмісні відпрацьовані травильні розчини, що є відходами металообробки, з додаванням осадника – фосфат-іоновмісної сполуки з $\text{pH}=6,0\text{--}8,0$ у стехіометричному співвідношенні фосфат-іонів і катіонів осаджуваного металу. Осад, що утворився, відділяють та застосовують у якості пігментних паст. При цьому фільтрат може бути повернутий у виробництво. Запропонована технологія має ряд недоліків:

- одержання пігменту низької якості за рахунок відсутності контролю його синтезу;

- нейтралізація сірчаної кислоти без її регенерації.

Автори [62] пропонують обробляти ВТР розчином гідроокису калію при $\text{pH}=9,0\text{--}10,0$ з послідовним окисненням заліза(II) до заліза(III)

розчином 3% пероксиду водню. У результаті одержують осад, що може бути застосований у якості залізооксидного пігменту, як основа для виготовлення фарб та емалей. До недоліків можна віднести:

- застосування гідроокису калію, який необхідно використовувати у сильно розведеному стані, що значно збільшує реакційний об'єм;
- застосування пероксиду водню, що здатен до саморозкладання.

Виходячи з цього було запропоновано утилізувати ВТР [151] з одержанням нерозчинного осаду гідроокису заліза(III) у вигляді жовтого залізооксидного пігменту з регульованою дисперсністю і покращеними пігментними властивостями. Для цього, перед осадженням вихідний залізовмісний розчин підлягає очищенню від вільної кислоти фільтруванням через іонообмінну смолу в ОН-формі. Іонообмінну смолу регенерують водою з одержанням сірчаної кислоти концентрацією 30–40% мас. Процес здійснюється циклічно до повного видалення іонів заліза із розчину. У якості продукту одержують жовтий порошок, що складається з часток голкової форми та вузьким розподілом за розмірами, які являють собою частки гідроокису заліза(III) та сірчану кислоту, яку можливо повторно використовувати.

У разі застосування залізного купоросу ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) з 4 т купоросу одержують 2 т безводного сульфату заліза (FeSO_4), 1,1 т жовтого пігменту або 1 т червоного пігменту (або магнітного порошку). Таким чином, вилучення червоного пігменту (і, відповідно, магнітного порошку) становить орієнтовно 25%. При використанні в якості вихідної сировини травильних розчинів – з 1 м³ травильного розчину одержують 0,13–0,14 т жовтого пігменту. Таким чином, для цеху, продуктивністю 3000 т/рік досить 24000 м³ травильних розчинів [147].

На рис. 2.32 представлена технологічна схема одержання жовтого залізооксидного пігменту з відпрацьованих травильних розчинів. Схема передбачає також і використання розчинів залізного купоросу.

З урахуванням проведених досліджень технологія включає наступні стадії:

- очищення відпрацьованих травильних розчинів від зважених часток шляхом фільтрування та зниження кислотності. Це є необхідним заходом для одержання якісного кінцевого продукту;
- доведення концентрації сульфату заліза(II) водою до технологічно необхідної. У разі використання залізного купоросу – виготовлення розчину. Для уникнення зеленуватого відтінку пігментів концентрація сульфату заліза(II) не повинна перевищувати 150 г/дм³. Для цього очищений травильний розчин у ємності (1) розводять водою до

– окиснення киснем повітря заліза(II) до заліза(III) з послідовним гідролізом. Повітря подають у реактор з питомою витратою $2 \text{ дм}^3/\text{дм}^3$ розчину, а температуру підтримують на рівні 100°C при постійному перемішуванні реакційної суміші мішалкою (2). При цьому відбувається утворення золів, а потім високодисперсного осаду гетиту зі зниженням рН розчину до 2,0;

– осадження і зростання часток гідроокису заліза(III) у присутності карбаміду при $\text{pH} = 2,5\text{--}4,0$. Для підтримання рН на рівні $2,5\text{--}4,0$ у реактор з ємності (5) подають розчин карбаміду. Процес продовжується протягом 7–10 годин. Утворена суспензія направляється в усереднювач (6) де осідають грубодисперсні частки;

– фільтрування і промивання осаду. Суспензія, за допомогою насосу (7), подається на вакуум-фільтр (8). Осад промивають для звільнення від розчинних солей;

– сушіння осаду, фасування і пакування готового продукту. Промитий осад направляють у сушарку (11). Відхідні гази з сушарки містять до 5% пігменту, який уловлюється у електрофільтрі (12). Після чого готовий продукт поступає на фасування і пакування;

– утилізація фільтрувальних і промивних вод. Фільтрат збирають у збірнику (10) і переробляють з одержанням гранульованого сульфату амонію (підрозділ 2.4 монографії). У збірнику (9) збирають промивні води, які частіше за все направляють на початок циклу у якості технічної води для розведення реагентів або відпрацьованих травильних розчинів.

Одержання червоних залізооксидних пігментів шляхом прожарювання гетиту є пріоритетним, так як забезпечує утворення чистого продукту без сторонніх включень. У наш час існує велика кількість технологій одержання червоних пігментів. Так, наприклад:

1. Автори [152] пропонують одержання червоного залізооксидного пігменту шляхом прожарювання червоного шламу відходу глиноземного виробництва. При цьому червоний шлам перед прожарюванням піддається розділенню за розмірами у гідроциклоні з відбором фракцій часток не більше $0,02 \text{ мм}$. Прожарюють ці частки при температурі $290\text{--}850^\circ\text{C}$. Технологія має такі недоліки:

– неможливість використання способу для утилізації заліза із стічних вод;

– одержання полідисперсного продукту та зниження характеристик кольору і покривності пігменту у зв'язку з застосуванням простого способу сортування шламу;

– наявність домішок у червоному шламі у вигляді сполук кальцію, які надають покриттю, на основі цього пігменту, ламкості;

– підвищена небезпека для здоров'я людей при роботі з червоним шламом.

2. Автори [153] пропонують одержання червоного залізовмісного пігменту шляхом нейтралізації вапном відпрацьованих розчинів травлення заліза, які містять залізний купорос та сірчану кислоту. При цьому нейтралізацію вапном проводять до $\text{pH} = 6,0\text{--}7,0$ одночасно з окисненням киснем повітря. Одержаний осад фільтрують, промивають водою та прожарюють при температурі $750\text{--}800^\circ\text{C}$ протягом 1 години. Недоліки технологій:

– неможливість регулювання розмірів часток пігменту в процесі його синтезу;

– одержання побічного продукту, при нейтралізації вапном у разі підвищення pH до $6,0\text{--}7,0$, у вигляді чорного окису заліза.

Тому було запропоновано нову технологію синтезу червоного залізооксидного пігменту [154, 155] з регульованою дисперсністю та однорідним складом, на основі розробленої технології одержання жовтого залізооксидного пігменту. Технологічна схема процесу показана на рис. 2.33.

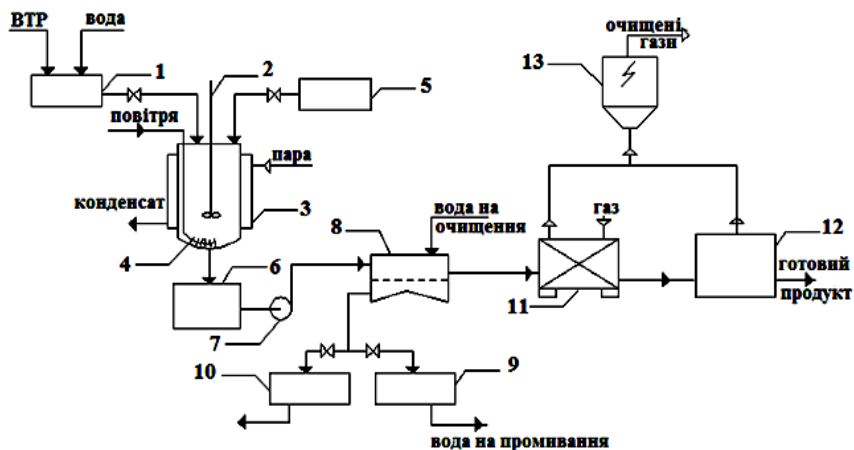


Рисунок 2.33 – Технологічна схема виробництва червоного залізооксидного пігменту з відпрацьованих травильних розчинів:
1, 5 – ємності; 2 – мішалка; 3 – реактор; 4 – барботер; 6 – усереднювач;
7 – насос; 8 – вакуум-фільтр; 9, 10 – збірники; 11 – сушарка;
12 – піч для прожарювання.

Розроблена стадія прожарювання синтезованого гідроокису заліза у печі (12) при температурі 250–750°C протягом 1–2 годин з попереднім його подрібненням.

Під час прожарювання здійснюють перемішування порошку для уникнення спікання і утворення конгломератів. Широкий діапазон температур прожарювання дозволяє одержати червоний осад з різними відтінками від морквяного до бордового кольору (Додаток 3).

Таке технологічне рішення дозволяє у одному циклі виготовляти два різних продукти відповідно до попиту. Крім того, спосіб є економічним і екологічним. Технологія сприяє підвищенню характеристик кольору, покривності та хімічної чистоти продукту. Порівняльний аналіз промислового і одержаного зразку показаний у таблиці 2.14.

Таблиця 2.14 – Порівняльний аналіз промислового і одержаного зразку

№	Показник	Промисловий зразок	Лабораторний зразок
1	Вміст окислів заліза, %	95,3	97,0
2	Масова доля водорозчинних речовин, %	0,5	0,4
3	Вологовміст, %	1,0	1,0
4	pH	7,0	7,0
5	Маслоємність, г/г	21,0	22,0
6	Покривність, г/м ²	6,0	5,1
7	Диспергованість, мкм	13	12,5

Рентгенофазовим аналізом було підтверджено, що у якості продуктів одержують $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит), а методом мікроскопії доведено, що порошок складається з часток розмірами близько 300 нм з вузьким розподілом їх за розмірами.

Червоний залізооксидний пігмент відноситься до IV класу безпеки. Пожежо- і вибухобезпечний, не має запаху. При контакті з речовиною застосовують колективні та індивідуальні засоби захисту шкіри і органів дихання.

РОЗДІЛ III

МОДИФІКУВАННЯ ОКИСІВ ЗАЛІЗА ОРГАНІЧНИМИ РЕЧОВИНАМИ

Одним з напрямків підвищення якості пігментів є їх модифікування шляхом спільного осадження неорганічного матеріалу з полімерами. Додавання органічних речовин особливо важливо для неорганічних пігментів, поверхня яких гідрофільна. Для гідрофобізації поверхні використовують різні органічні кислоти, солі аліфатичних жирних і нафтових кислот, ефіри, аміни, органосилоксани, алкіларилсульфанати та ін. Способи нанесення полімерів на поверхню пігментів ще не знайшли практичного застосування. Існують методи отримання пігментів в полімерній оболонці, наприклад, шляхом суспензійної полімеризації мономерів у присутності пігменту у середовищі неорганічної речовини.

Аналіз літератури показав, що напрям модифікування пігментів інтенсивно розвивається, але у наш час знаходиться на стадії науково-дослідних розробок. Це пояснюється тим, що внесення будь-яких речовин до складу продукту викликає зміну багатьох властивостей, причому, іноді підвищення диспергування супроводжується появою небажаних побічних явищ. У зв'язку з цим, при модифікуванні пігментів проводять комплексне вивчення оптичних, технічних і експлуатаційних властивостей порошків. В ідеальному випадку одночасно з підвищенням диспергування пігментів повинні покращитися їх технологічні властивості.

Проводилися дослідження модифікування осадів окисів заліза у кислому водному розчині карбамідоформальдегідними (КФП) і мелаїноформальдегідними полімерами (МФП). Вибір саме цих полімерів обумовлений тим, що рН осадження окисів і полімерів збігається, що не вимагає проведення додаткових операцій. Ці полімери широко використовуються у виробництві меблів, будівельних матеріалів та посуду.

3.1. Фізико-хімічні основи одержання полімерів

Карбамідоформальдегідні полімери.

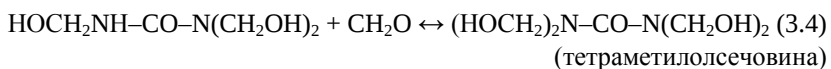
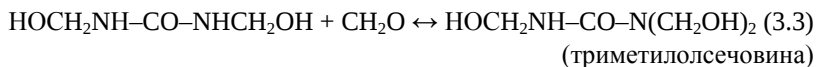
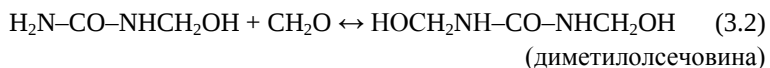
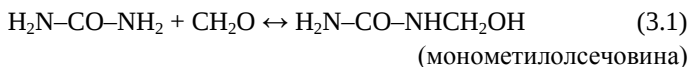
Карбамідоформальдегідні полімери одержують при реакції поліконденсації у водному розчині карбаміду з формальдегідом. В залежності від умов проведення реакції отримують водорозчинні речовини, розчинні олігомерні продукти і нерозчинні аморфні полімери. Напрями реакції поліконденсації, а отже, і властивості утворених

продуктів, залежать від співвідношення вихідних речовин, концентрації водневих іонів (рН) середовища і температури.

На відміну від фенолформальдегідних олігомерів, здатних твердіти при нагріванні без каталізаторів, карбамідоформальдегідні твердіють тільки з допомогою затверджувачів (каталізаторів) при кімнатній температурі або при нагріванні. У якості каталізаторів твердіння використовують органічні (щавлеву, молочну та ін.) і неорганічні (сірчану, фосфорну та ін.) кислоти, а також різні речовини кислотного характеру або ті, що виділяють кислоту в розчині клею. Найбільш часто в якості каталізаторів твердіння застосовують амонієві солі сильних кислот.

Карбамідоформальдегідні полімери широко застосовують у виробництвах деревно-стружкових плит, меблів, синтетичного шпону, шаруватих пластиків, а також при личкуванні деревних матеріалів, склеюванні деревних виробів і конструкцій. Карбамідоформальдегідні полімери мають високу швидкість твердіння. У твердому стані не мають запаху, безбарвні, стійкі до впливу навколишнього середовища, мають високу біологічну стійкість. До недоліків таких полімерів слід віднести низьку водостійкість, невисоку термо- і теплостійкість та токсичність.

Поліконденсація карбаміду з формальдегідом перебігає в декілька стадій. Незалежно від умов перебігу реакції на першій її стадії утворюються оксиметиленові (метилольні) групи (монометилолсечовина, диметилолсечовина, триметилолсечовина, тетраметилолсечовина), тобто метилолсечовини. Реакції утворення метилолсечовин можна представити рівняннями:



Реакція утворення метилолсечовин оборотна (пряма реакція – бімолекулярна, а реакція дисоціації – мономолекулярна). Рівновага реакції

залежить від мольного співвідношення формальдегіду і карбаміду, і практично не залежить від рН середовища.

При $\text{pH} \leq 7$ метиольні групи, взаємодіючи з атомами водню аміних груп, утворюють метиленові містки $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$. Реакція утворення метиленових зв'язків є бімолекулярною і підлягає каталізу кислотними іонами. По мірі зниження рН швидкість реакції підвищується.

Сутність кислотного каталізу полягає у протонюванні метиленової групи і утворенні катіону з делокалізованим позитивним зарядом, який здатний легко реагувати з аміно-, іміно- і метиольними групами. Реакція з аміно- та іміногрупами карбаміду призводить до утворення продуктів з метиленовими містками. А реакція з метиольними групами – до утворення продуктів з метилефірними містками.

При $\text{pH} < 4$ переважає реакція, що призводить до утворення метиленових зв'язків, а при $4 < \text{pH} < 7$ утворюються метиленові і диметилефірні зв'язки.

Швидкість реакції конденсації метилефировин залежить від співвідношення формальдегіду і карбаміду. Наприклад, при співвідношенні 1:1 реакція конденсації перебігає у 3 рази швидше, ніж при співвідношенні 2:1. Формальдегід переважно використовують у вигляді водного розчину – формаліну. При низьких значеннях рН і, навіть, при кімнатній температурі реакція перебігає швидко.

Меламіноформальдегідні полімери.

Полімери цієї групи мають ряд переваг перед КФП, а саме: швидке твердіння, блиск, висока твердість, висока вологостійкість та ін. Меламін представляє собою циклічну сполуку, ядро якої складається з трьох атомів вуглецю і трьох атомів азоту. Меламін може знаходитись у двох ізомерних формах. У звичайних умовах меламін знаходиться переважно у першій аміній групі, яка найбільш стійка.

Меламін представляє собою білі призматичні кристали з температурою плавлення близько 354°C , має низьку розчинність у воді і порівняно високу – у формаліні. Реакція поліконденсації меламіну з формальдегідом у багато чому схожа з реакцією поліконденсації карбаміду і формальдегіду. Виключення полягає у тому, що у меламіні міститься шість реакційно спроможних атомів водню, а у карбаміді – чотири. У наслідку кількість «зшивань» між окремими лінійними молекулами набагато більша, ніж у молекулі КФП. Цим пояснюється висока твердість, міцність, теплостійкість і водостійкість. МФП світлостійкі, прозорі і нетоксичні.

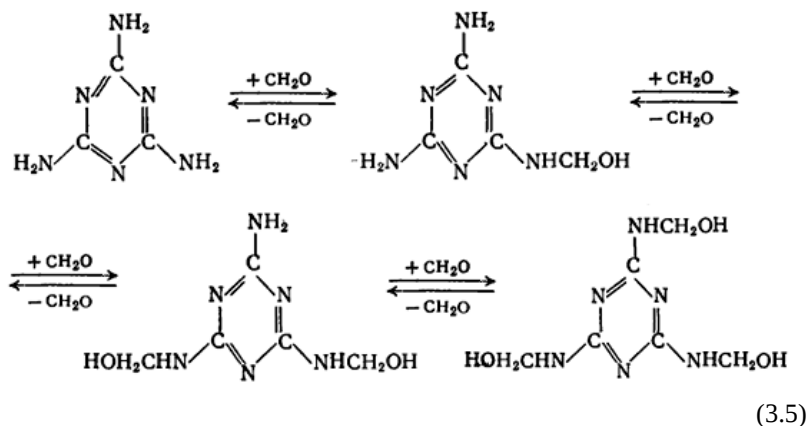
Суміші меламіноформальдегідних, фенолоформальдегідних та інших полімерів у поєднанні з деревним шпоном, тканиною і папером успішно

застосовують для виробництва облицювальних плит. Ці суміші використовують також для одержання склапластиків, з яких у свою чергу виготовляють крупногабаритні вироби, пресуючи їх при низькому тиску.

Вартість МФП значно вище, ніж КФП. Тому до них часто додають інші, більш дешеві полімери для зниження вартості виробу. МФП широко застосовують для одержання водостійких паперів і клеїв.

Поліконденсація меламіну з формальдегідом складається з серії послідовно-паралельних реакцій: гідроксиметилування меламіну і послідууючої конденсації його метилольних похідних.

При взаємодії меламіну з формальдегідом послідовно заміщаються вільні аміногрупи і утворюються моно-, ди- і триметилолсечовини. Ці реакції – екзотермічні і перебігають досить швидко, рівновага істотно зміщена вправо, тому реакції майже не оборотні:



При співвідношенні формальдегід:меламін 1:1 у реакційній масі залишається значна кількість меламіну, що не прореагував (близько 60%). При співвідношенні, що дорівнює 3, основними продуктами є моно- і диметилольні похідні меламіну. При збільшенні вказаного співвідношення вихідних речовин до 5–7 у складі продуктів поряд з моно- і диметилольними похідними з'являється значна кількість три- і тетраметилольних похідних. Гексаметилолмеламін виявляється в складі продуктів лише при співвідношенні формальдегід:меламін > 10, але його частка залишається невисокою. Навіть при збільшенні цього співвідношення до 30 гексаметилолмеламін утворюється у кількості близько 12%.

Гідроксиметилювання меламіну з помітною швидкістю перебігає навіть у відсутність каталізатора, за температури 35–50°C. Реакція схильна до каталізу кислотами і лугами.

Кислотний каталіз ефективний лише за умови, якщо співвідношення кислота:меламін > 1 ($\text{pH} < 2$). У цьому випадку можливо активування формальдегіду за механізмом кислотного каталізу з подальшою взаємодією з меламіном. Тому швидкість реакції гідроксиметилювання при $\text{pH} < 2$ різко зростає.

Хоча процес конденсації метилових похідних меламіну, так само як і метилових похідних карбаміду, схильний до кислотного каталізу, він має свої особливості. Так, при зменшенні pH від 7 до 2 швидкість конденсації проходить через максимум при $\text{pH} = 4\text{--}4,5$. Цей максимум відповідає відношенню кислоти-каталізатора до метилового похідного меламіну, що дорівнює 0,5. Дана особливість обумовлена високою лужністю метилових похідних меламіну. Тому конденсація метилових похідних у кислому середовищі може перебігати за рахунок взаємодії нейтральних молекул, зв'язаних кислот, а також зв'язаних кислот з нейтральними молекулами з утворенням метилових зв'язків [156–158].

3.2. Дослідження процесу співосадження гідроокисів заліза з полімерами

Для одержання гідроокисів заліза, пов'язаних з органічними речовинами, які мають задані властивості, а також для керування цим процесом, необхідно знати механізм співосадження і вивчити його кінетику. Вивчення технологічних особливостей модифікування жовтих і чорних залізооксидних пігментів карбамідоформальдегідними і мелаїноформальдегідними полімерами направлене на встановлення закономірностей співосадження органічних і неорганічних речовин з метою одержання нових продуктів, що можуть знайти широке застосування у різних галузях промисловості.

3.2.1. Кінетика одержання полімерних порошків у кислому середовищі

Співосадження гідроокисів металів з КФП є складним процесом, що поєднує паралельно гідроліз солі металу та поліконденсацію карбаміду і формальдегіду. Обидва процеси перебігають через стадії хімічної взаємодії вихідних реагентів з утворенням малорозчинних сполук, що утворюють потім тверду фазу дисперсних продуктів. Кожен з цих процесів окремо добре вивчений, однак, дані про механізм спільної їх взаємодії та впливу

один на один вельми обмежені. Раніше проведеними дослідженнями [110, 111] встановлено, що для максимального вилучення іонів металу з розчину процес співосадження гідроокисів металів з КФП необхідно проводити при $\text{pH} \leq 4$, температурі $20\text{--}50^\circ\text{C}$ і мольному співвідношенні карбаміду до формальдегіду $1,0\text{--}1,5$. При цьому, на прикладі співосадження з солями цинку, виявлено каталітичний вплив останніх на поліконденсацію карбаміду з формальдегідом [88].

Як відомо з літературних джерел [156], реакція карбаміду з формальдегідом є стадійною, а рівновага залежить від мольного співвідношення вихідних речовин і практично не залежить від pH середовища. Взаємодія карбаміду і формальдегіду при $\text{pH} \leq 7$ представляє собою процес, що включає дві послідовні стадії утворення метилольних похідних і метиленсечовини. Для вивчення кінетики цих двох процесів були проведені наступні експериментальні дослідження.

Реакцію поліконденсації проводили у термостаті за температури $20\text{--}45^\circ\text{C}$ у кислому середовищі з $\text{pH} = 3,0\text{--}4,0$, що створювалось за рахунок розчину солей заліза. Мольне співвідношення карбаміду:формальдегіду складало $1:1,5$. Вміст вільного і загального формальдегіду аналізували традиційними хімічними методами [159], а концентрацію метилольних похідних розраховували як різницю між значеннями загального і вільного формальдегіду. Для виявлення каталітичної дії кислих розчинів солей заліза на процес поліконденсації проводили дослід без їх додавання.

У результаті експериментів одержані кінетичні залежності зміни концентрації вільного формальдегіду, метилольних похідних і загального формальдегіда в часі, приклади яких для температури 20°C представлені на рис. 3.1а,б та 3.2.

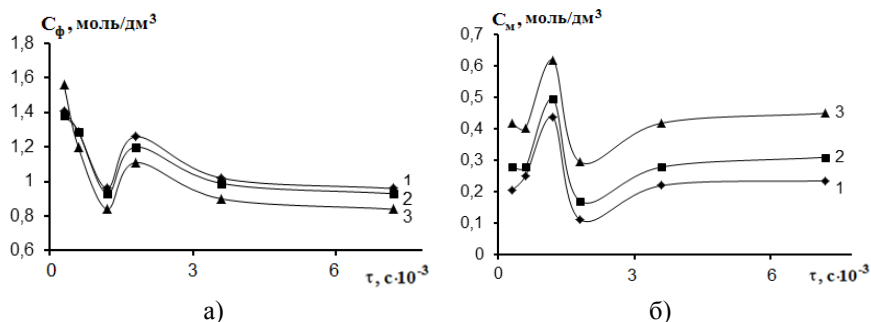


Рисунок 3.1 – Зміна концентрації вільного формальдегіду (а) (C_f , моль/дм³) і метилольних похідних (б) (C_m , моль/дм³) у залежності від часу (τ , с $\cdot 10^{-3}$) у присутності солей заліза : $t = 20^\circ\text{C}$; $n_f:n_k = 1,5$;
1 – $C_\pi = 0$ г/дм³; 2 – $C_\pi = 10$ г/дм³; 3 – $C_\pi = 50$ г/дм³

Залежності на рис. 3.1а,б свідчить, що характер кінетичних закономірностей підтверджує особливості процесу взаємодії карбаміду і формальдегіду:

- процес взаємодії карбаміду і формальдегіду перебігає у дві стадії, спочатку відбувається утворення метилолсечовин, а потім метиленсечовин, на що вказує зміна концентрації на кривих;

- криві витрати формальдегіду підтверджують оборотність процесів взаємодії карбаміду і формальдегіду. Зменшення концентрації формальдегіду не наближається до нуля, а прагне до певного асимптотичного значення, яке можна прийняти як рівноважну концентрацію загального формальдегіду при даних умовах;

- швидкість витрати формальдегіду у присутності іонів заліза вище, ніж при їх відсутності, причому, чим вище концентрація солі, тим швидше витрачається формальдегід. Це вказує на каталітичну дію метал-іону на процес поліконденсації і погоджується з даними інших дослідників [156].

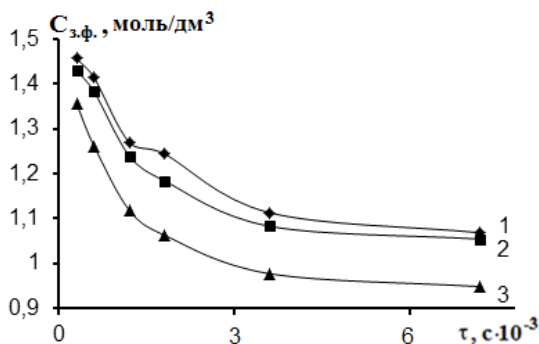


Рисунок 3.2 – Зміна концентрації загального формальдегіду ($C_{з.ф.}$, моль/дм³) у залежності від часу (τ , с·10⁻³) у присутності солей заліза: $t = 20^{\circ}\text{C}$; $n_{\Phi}:n_K = 1,5$; 1 – $C_{\Pi} = 0$ г/дм³; 2 – $C_{\Pi} = 10$ г/дм³; 3 – $C_{\Pi} = 50$ г/дм³

Кінетична залежність витрати загального формальдегіду (рис. 3.2) характеризує сумарний процес перетворення вихідних карбаміду і формальдегіду у кінцевий продукт конденсації поліметиленсечовину. Так як склад продуктів реакції досить складний (метиленові похідні, поліметиленсечовини), тому сумарний процес взаємодії карбаміду (К) і формальдегіду (Ф) можна виразити приведеною оборотною реакцією витрати загального формальдегіду і карбаміду з утворенням кінцевого продукту – поліметиленсечовини (П):



Завдяки припущенню, що концентрація поліметиленсечовини, які утворилися, може бути виражена через концентрацію вхідного в нього формальдегіду «х», вона може бути визначається як різниця початкової і кінцевої концентрації загального формальдегіду. Зворотну реакцію гідролізу метиленсечовин приймаємо як мономолекулярну, вважаючи, що концентрація води у водному розчині надлишкова і не впливає на швидкість гідролізу. Останнє припущення погоджується з даними наведеними у роботі [160].

Виходячи з цих положень, для знаходження кінетичних параметрів процесу поліконденсації карбаміду з формальдегідом, кінетику витрати загального формальдегіду можна записати кінетичним рівнянням оборотної реакції другого порядку, у якому зворотна реакція, навпаки, має перший порядок:

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = -K_1(a_0 - x) \cdot (b_0 - x) + K_2(c_0 + x) \quad (3.7)$$

де K_1 і K_2 – константи швидкості прямої і зворотної реакції; τ – час; c ; a_0 , b_0 , c_0 – початкові концентрації карбаміду, формальдегіду і метиленсечовини, моль/дм³; $(a_0 - x)$, $(b_0 - x)$ – поточні концентрації карбаміду, формальдегіду і поліметиленсечовини, моль/дм³.

Рівняння (3.7) для оборотної реакції другого порядку, зі зворотною реакцією першого порядку, може бути записане у загальному вигляді:

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = K_1(\bar{x} - x) \cdot (\bar{x}' - x) \quad (3.8)$$

де $\bar{x}$ – рівноважне значення «х», що визначається з експериментальних даних, якщо відомий склад вихідної суміші і склад суміші у стані рівноваги; $\bar{x}'$ і K_1 – величини, що визначаються з розв'язання диференційного рівняння (3.8) за відповідними формулами, наведеними нижче.

Розв'язання диференційного рівняння (3.8) має вигляд:

$$\lg \left(\left| \frac{\bar{x}}{\bar{x}'} \right| \cdot \left| \frac{\bar{x}' - x}{\bar{x} - x} \right| \right) = (\bar{x}' - x) \cdot K_1 \cdot \tau \quad (3.9)$$

З цього співвідношення слідує, що у випадку оборотної реакції другого порядку має місце лінійна залежність $\lg \left[\frac{\bar{x}' - x}{\bar{x} - x} \right]$ від τ . Згідно

нахилу прямої, що зображує графічно цю залежність, може бути визначена величина $K_1(\bar{x}' - x)$, а так як $\bar{x}$ і $\bar{x}'$ розраховуються з експериментальних даних, тому можна визначити константу швидкості прямої K_1 , а потім через константу рівноваги $K_p = K_1/K_2$ і константу зворотної реакції K_2 . При цьому константа рівноваги K_p визначається відповідно рівняння:

$$K_p = \frac{(c_0 - \bar{x})}{(a_0 - \bar{x}) \cdot (b_0 - \bar{x})}, \quad (3.10)$$

а $\bar{x}'$ зі співвідношення:

$$x + \bar{x}' = \frac{K_p \cdot (a_0 - b_0) + 1}{K_p}. \quad (3.11)$$

Використовуючи вихідні значення a_0 , b_0 , c_0 і кінетичні дані зміни концентрації загального формальдегіду (рис. 3.2), за цією методикою були визначені $\bar{x}$, $\bar{x}'$ і K_p за умов досліду. Приклад їх розрахунку для $t = 20^\circ\text{C}$ наданий у табл. 3.1, а на рис. 3.3 побудована графічна залежність

$\lg \left[\frac{\bar{x}' - x}{\bar{x} - x} \right]$ від τ для концентрації $C_n = 0 \text{ г/дм}^3$.

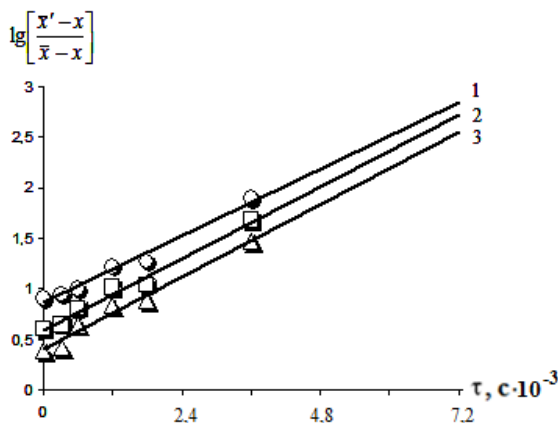


Рисунок 3.3 – Залежність $\lg \left[\frac{\bar{x}' - x}{\bar{x} - x} \right]$ від часу ($\tau, \text{с} \cdot 10^{-3}$) реакції:

$C_n = 0 \text{ г/дм}^3$; 1 – $t = 20^\circ\text{C}$; 2 – $t = 35^\circ\text{C}$; 3 – $t = 45^\circ\text{C}$.

Таблиця 3.1 – Приклад розрахунку кінетичних параметрів процесу поліконденсації карбаміду з формальдегідом для $t = 20^{\circ}\text{C}$

$C_{\text{п}},$ г/дм ³	$\tau, \text{с}$	$C_{\text{ф}},$ моль/дм ³	x	$K_{\text{р}},$ дм ³ /моль	x'	$\lg \left[\frac{\bar{x}' - x}{\bar{x} - x} \right]$	$K_1,$ дм ³ /моль·с	$K_2,$ 1/с
0	0	1,5	0	0,712	3,47		$9,1 \cdot 10^{-5}$	$1,27 \cdot 10^{-4}$
	300	1,457	0,043			0,9048		
	600	1,409	0,091			0,9449		
	1200	1,263	0,237			0,9961		
	1800	1,239	0,261			1,2195		
	3600	1,108	0,392			1,2733		
	7200	1,068	0,432			1,8862		
10	0	1,5	0	0,790	3,31		$10,7 \cdot 10^{-5}$	$1,35 \cdot 10^{-4}$
	300	1,41	0,09			0,8637		
	600	1,376	0,124			0,9479		
	1200	1,233	0,267			0,9861		
	1800	1,177	0,323			1,2137		
	3600	1,079	0,421			1,3612		
	7200	1,047	0,453			1,9555		

Рис. 3.3 ілюструє, що одержані графічні залежності мають лінійний характер. Достатньо високі коефіцієнти достовірності апроксимації R^2 свідчать про те, що застосування обраного кінетичного рівняння (3.7) для математичного описання розглянутого сумарного процесу поліконденсації карбаміду з формальдегідом є припустимим. Графічні залежності $\lg \left[\frac{\bar{x}' - x}{\bar{x} - x} \right]$ від τ , що побудовані для інших концентрацій солей заліза, мають лінійний характер з коефіцієнтом апроксимації R^2 не нижче 0,95.

За одержаними графічними залежностями, вказаними вище методом, були визначені константи швидкості процесу поліконденсації карбаміду з формальдегідом при різних температурах і концентраціях солей заліза, що надані у табл. 3.2. Ці дані показали істотний вплив концентрації солей заліза на константу швидкості реакції конденсації карбаміду з формальдегідом, залежності мають лінійний характер і можуть бути виражені рівняннями прямих ліній:

$$K_1 = a_1 + b_1 \cdot C_{\text{Fe}}; \quad (3.12)$$

$$K_2 = a_2 + b_2 \cdot C_{\text{Fe}}, \quad (3.13)$$

де a_1 , a_2 і b_1 , b_2 – параметричні коефіцієнти рівнянь прямих ліній, що залежать від температури.

Таблиця 3.2 – Кінетичні параметри процесу поліконденсації карбаміду з формальдегідом при різних температурах і концентраціях солей заліза

t, °C	C _п , г/дм ³	K ₁ , дм ³ /моль·с	K ₂ , л/с
20	0	0,000091	0,000127
	10	0,000107	0,000135
	50	0,000152	0,000115
35	0	0,000156	0,0000919
	10	0,000189	0,0000970
	50	0,000239	0,0000795
45	0	0,000257	0,0000541
	10	0,000320	0,0000538
	50	0,000363	0,0000420

Перевірка залежності коефіцієнтів a_1 , a_2 і b_1 , b_2 від температури показала, що вони можуть бути представлені у вигляді арреніусовської залежності, за якою можна дати оцінку енергії активації досліджуваних процесів. У результаті такого підходу були визначені наступні вирази цих коефіцієнтів:

$$a_1 = 30,46 \cdot \exp(-31065/RT); \quad (3.14)$$

$$a_2 = 5,079 \cdot 10^{-9} \cdot \exp(-24789/RT); \quad (3.15)$$

$$b_1 = 4,235 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(-14086/RT); \quad (3.16)$$

$$b_2 = 2,795 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(-354,85/RT). \quad (3.17)$$

Таким чином, у ході досліджень було встановлено, що присутність солей заліза каталізує процес поліконденсації карбаміду з формальдегідом прискорюючи швидкість процесу і збільшуючи константу рівноваги поліконденсації. Доведено, що сумарна кінетика поліконденсації у кислому середовищі може бути описана кінетичним рівнянням оборотної реакції другого порядку зі зворотною реакцією гідролізу поліметиленсечовин першого порядку.

За експериментальними даними одержані основні кінетичні параметри оборотної реакції поліконденсації карбаміду з формальдегідом та математичні залежності їх від концентрації солей заліза і температури.

Ці кінетичні закономірності можуть бути використані для визначення технологічних параметрів процесу очищення залізовмісних стічних вод методом спільного осадження окисів заліза з продуктами конденсації карбаміду і формальдегіду [161].

3.2.2. Дослідження продуктів поліконденсації у кислому середовищі

Взаємодія карбаміду з формальдегідом є складним процесом, який перебігає у декількох напрямках через утворення різних продуктів (метилольних, ефірних і метиленових похідних), у залежності від рН середовища. Це показали і попередні дослідження поліконденсації карбаміду з формальдегідом у присутності солей заліза [161]. Одержані кінетичні характеристики утворення і розкладання проміжних продуктів мають дуже складний характер з мінімумами і максимумами змін їх концентрацій (рис. 3.1 і 3.2). Відмічене припущення, що в кислому середовищі, при $\text{pH} \leq 4$, метилольні групи взаємодіють з утворенням ефірних зв'язків, потребує експериментальної перевірки, так як літературні дані для таких умов відсутні.

З цією метою ідентифіковані хімічні зв'язки в одержаних продуктах поліконденсації карбаміду з формальдегідом у присутності солей заліза методом ІЧ-спектроскопії. Осад аналізували за допомогою ІЧ-спектрометра UR-20, використовуючи для дослідження відпресовані таблетки з KBr.

З залежностей на рис. 3.1 видно, що на 20-ій та 30-ій хвилині процесу на кривих спостерігаються екстремуми, тому отримані порошки були проаналізовані на ІЧ-спектрометрі саме в цьому інтервалі часу їх синтезу. Результати представлені на рис. 3.4.

В ІЧ-спектрах синтезованих карбамідоформальдегідних полімерів наявні полоси поглинання «Амід І» ($1650\text{--}1630\text{ см}^{-1}$), «Амід ІІ» ($1515\text{--}1570\text{ см}^{-1}$) та «Амід ІІІ» ($630\text{--}530\text{ см}^{-1}$). Наведені полоси відповідають коливанням C=O зв'язку («Амід І»), деформаційним коливанням NH , а також C-N угрупованням («Амід ІІ») та іншим («Амід ІІІ»). Смуга поглинання в області $3360\text{--}3320$ відповідає валентним коливанням зв'язаної -NH групи карбаміду, що не прореагувала в процесі конденсації.

Зшита структура карбамідоформальдегідних похідних утворюється за рахунок $\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$ зв'язків, яким відповідають смуги поглинання в області спектру $1023\text{--}1060\text{ см}^{-1}$, $1280\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ та $1150\text{--}1070\text{ см}^{-1}$ [162]. Відповідно до часу проведення реакції поліконденсації (1 крива – 20 хв., 2 крива – 30 хв.) в спектрах синтезованих матеріалів спостерігається загальне зниження інтенсивності цих піків. Це може бути пов'язане з

переструктуванням зв'язків $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ в метиленові зв'язки $-\text{CH}_2-$ при проведенні даного процесу конденсації в умовах кислотного каталізу [163]. Формальдегід, що утворився в процесі такого перегрупування підвищує загальну концентрацію формальдегіду в реакційній суміші у момент часу 30 хвилин, що і спостерігається на кривих рис. 3.1.

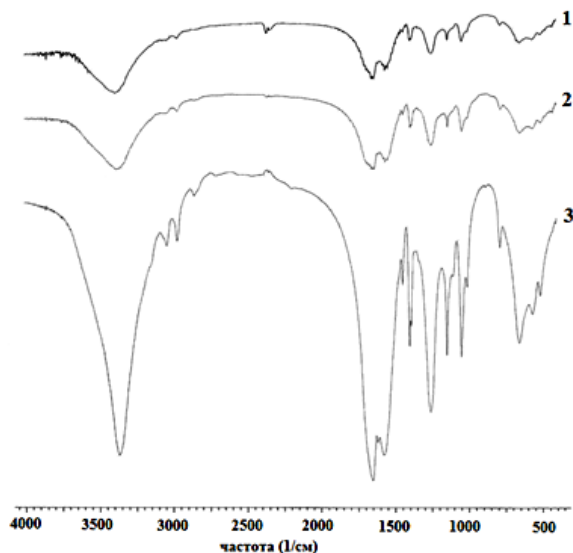


Рисунок 3.4 – ІЧ-спектри поглинання:

- 1 – ІЧ-спектр, знятий на 20-ій хвилині процесу поліконденсації;
- 2 – ІЧ-спектр, знятий на 30-ій хвилині процесу поліконденсації;
- 3 – ІЧ-спектр, знятий в кінці процесу поліконденсації

Таким чином, можна констатувати, що у кислому середовищі, при $\text{pH} \leq 4$, процес взаємодії карбаміду з формальдегідом проходить через утворення спочатку метилольних груп, які взаємодіють з утворенням простих ефірних зв'язків, а згодом останні трансформуються в метиленові групи. У результаті реакції утворюються нерозчинні продукти твердої фази. Це пояснює складний характер кінетичних кривих рис. 3.1 [164].

Проаналізовані кінцеві продукти поліконденсації карбаміду з формальдегідом, що були одержані у кислому середовищі при $\text{pH} = 1,5-3,5$, за допомогою методів седиментації та електронної мікроскопії. Такий рівень pH мають відпрацьовані травильні розчини, після травлення чорних металів сірчаною кислотою, з концентрацією сульфату заліза $100-300 \text{ г/дм}^3$. При таких pH осадження залізовмісних осадів не можливо, але кислота розчину буде слугувати каталізатором для синтезу чистого полімеру.

Раніше було визначено рекомендоване мольне співвідношення вихідних компонентів полімеру (формальдегіду та карбаміду), що перебуває в діапазоні $n_{\text{ф}}:n_{\text{к}} = (1,1-1,5):1$ [161]. При такому співвідношенні реакція перебігає більш повно з утворенням якісного продукту. Подальше збільшення кількості формальдегіду недоцільно, тому що це сповільнює реакцію та призводить до збільшення кількості загального формальдегіду у фільтраті.

Дані відомості сприяли більш ретельному вивченню витрати формальдегіду в процесі поліконденсації. Так як формальдегід є токсичною речовиною, він може викликати алергію та подразнення шкіри. Гранично допустима концентрація формальдегіду згідно норм для стічних вод не повинна перевищувати 800 мг/дм³. В табл. 3.3 наведено дані досліджень виходу продукту та концентрації вільного формальдегіду у розчині у разі закінчення процесу поліконденсації. В ході досліді змінювали такі параметри як температуру, рН та концентрацію вихідних компонентів (концентрація карбаміду обиралась довільно, а концентрація формальдегіду розраховувалась зі співвідношення $n_{\text{ф}}:n_{\text{к}}=1,5:1$).

Таблиця 3.3 – Ступінь вилучення карбамідоформальдегідного полімеру та наявність залишкового формальдегіду в розчині за різних умов

№	Концентрація карбаміду, г/дм ³	t, °C	pH	Вихід продукту, %	Концентрація вільного формальдегіду, мг/дм ³
1	20	100	3,5	54,2	1367
2		50		55,9	1316
3		30		57,1	1280
4	60,1		1190		
	64,5		1060		
	65,0		1050		
5	20		2,0	68,5	940
6		1,5	92,3	220	

Дані табл. 3.3 вказують на те, що при зменшенні рН реакційної суміші ступінь вилучення твердої фази полімеру зростає, а концентрація вільного формальдегіду зменшується та у разі рН = 2,0 спостерігається зниження концентрації до значень близьких ГДК, а при рН 1,5 – концентрація формальдегіду стає нижче гранично припустимої. Такі дані свідчать про те, що у разі завершення синтезу не має необхідності додатково очищати стічні води від формальдегіду і вони можуть бути використані повторно в процесі одержання пігменту. В свою чергу концентрація вихідних

компонентів не впливає на ступінь вилучення полімеру та концентрацію вільного формальдегіду в розчині.

Методом седиментаційного аналізу встановлено, що розміри часток полімеру, які осаджуються, залежать від таких факторів як рН реакційної суміші та концентрація вихідних компонентів. Результати досліджень показані на рис. 3.5.

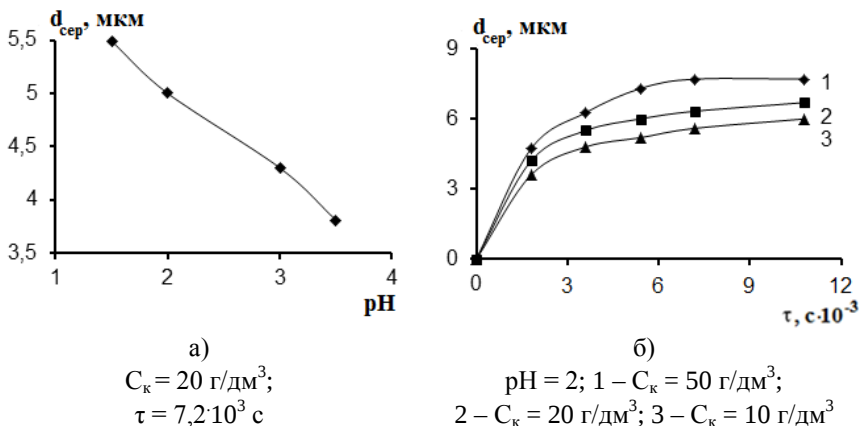


Рисунок 3.5 – Залежність середнього діаметра часток ($d_{\text{сep}}$, мкм) полімеру від різних значень рН розчину (а) та часу ведення процесу (б) (τ , $\text{с} \cdot 10^{-3}$) при: $n_{\text{ф}}:n_{\text{к}} = 1,5:1$; $t = 30^\circ\text{C}$

Представлені дані рис. 3.5а,б свідчать, що підвищення концентрації вихідних речовин сприяє незначному збільшенню середнього діаметра часток за рахунок підвищення ймовірності їх зіткнення та злипання. Представлені на графіку концентрації визначені виходячи з передбачуваних концентрацій модифікатора для одержання залізооксидного пігменту, модифікованого карбамідоформальдегідними полімерами. У свою чергу зменшення рН реакційної суміші значно позначається на збільшенні середнього діаметра часток, що відбувається за рахунок каталітичної дії кислотних іонів, які прискорюють реакцію утворення осаду та зростання часток. Таким чином змінюючи рН реакційної суміші можна одержувати дисперсні частки заданого розміру. Подальші дослідження показали, що осад одержаний за низьких рН мають високі характеристики.

Визначивши середній діаметр часток, які утворилися в процесі осадження карбамідоформальдегідних полімерів було встановлено, що за даних умов можливо одержати дисперсну фазу з відносно вузьким розподілом часток за розмірами, що сприятиме одержанню якісного

продукту. Дані електронномікроскопічного аналізу показали, що за даних умов були осаджені високодисперсні осади полімеру з розмірами часток 50–100 нм.

Таким чином проведені досліді процесу синтезу КФП свідчать, що технологія потребує подальшого вивчення та розвитку. У ході експериментів було встановлено, що для максимального виходу продукту та мінімальної кількості вільного формальдегіду у фільтраті процес поліконденсації необхідно проводити при $\text{pH} \leq 2$, температурі 20–50°C та мольному співвідношенні карбаміду до формальдегіду 1,0:(1,1–1,5). Присутність кислотних іонів у відпрацьованих травильних розчинах каталізує процес взаємодії карбаміду з формальдегідом [165].

3.2.3. Жовтий залізооксидний пігмент, модифікований карбамідоформальдегідними полімерами

Світовий об'єм споживання окисів і гідроокисів постійно зростає, а це потребує розширення сировинної бази та підвищення експлуатаційних характеристик пігментів, що досягається шляхом удосконалення технологій і модифікування.

В роботі проведені дослідження з визначення умов співосадження гідроокису заліза з карбамідоформальдегідними полімерами. У якості залізовмісної сировини, як і у інших дослідях, використовували модельні розчини і залізовмісні відходи (відпрацьовані травильні розчини), що мають значне розповсюдження в Україні та можуть бути залучені у перероблення.

Досліджені залежності ступені осадження (видалення) іонів заліза з розчинів солей заліза від параметрів осадження, а також ідентифікація продуктів осадження. Аналізували вплив співвідношення реагентів, температури і тривалості процесу у діапазонах, що є близькими до промислових умов одержання жовтого залізооксидного пігменту. Ідентифікацію продуктів осадження здійснювали візуальними порівняннями кольору з промисловими аналогами і рентгенівським методом.

У результаті досліджень встановлено, що в процесі спільного осадження утворюються дрібнодисперсні осади різних відтінків від світло-жовтого до оранжевого, близькі за дисперсністю і кольором до промислового зразку жовтого залізооксидного пігменту. За допомогою рентгенофазового та спектрофотометричного аналізів встановлено, що порошкоподібні осади включають як гідроокис заліза характерний для

жовтого залізооксидного пігменту так і поліметиленсечовину, про що свідчить рентгенограма рис. 3.6.

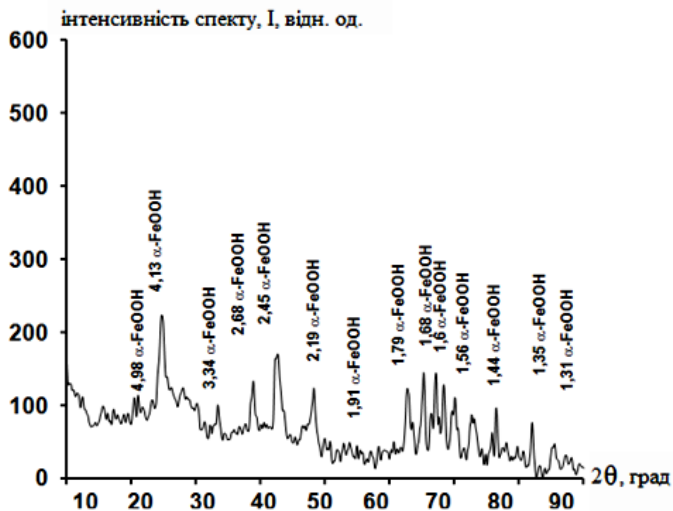


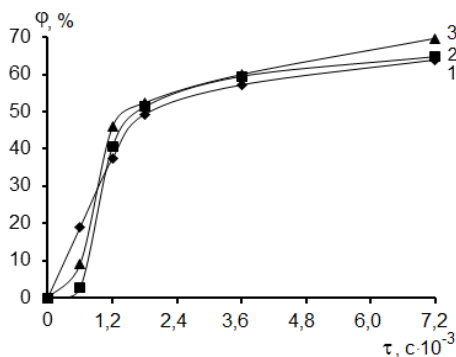
Рисунок 3.6 – Рентгенограми зразку гідроокису заліза, модифікованого карбамідоформальдегідними полімерами у кількості 20% мас.

На рис. 3.7а показаний вплив вихідних концентрацій солей заліза і часу осадження на ступінь вилучення іонів заліза з розчинів солей. Представлені залежності свідчать, що ступінь вилучення сягає достатньо високих значень, а оптимальний час процесу складає близько двох годин.

На рис. 3.7б представлена залежність зміни ступеня вилучення іонів заліза з розчину від кількості доданого КФП (у масовому співвідношенні). Кількість полімеру брали у надлишку з постійним зменшенням для виявлення його впливу на ступінь осадження гідроокису заліза.

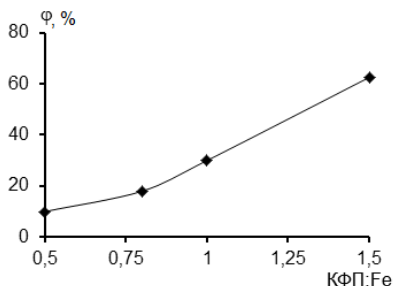
З наведених залежностей можна зробити висновок, що ступінь вилучення іонів заліза з розчинів солей залежить від кількості доданого осаджувача (карбаміду), що входить до складу полімеру. В точках відповідних кількості КФП = 1,0 (у масовому співвідношенні) і КФП = 1,5 (у масовому співвідношенні) спостерігалось осадження продукту більш високодисперсного, який не агрегувався при сушінні. При підвищенні змісту КФП, були отримані укрупнені сферичні частки, непридатні для використання в якості пігментів.

Таким чином, можна зробити висновок, що доцільно, у подальшому, проводити процес осадження при співвідношенні КФП:Fe = 1,5 (у масовому співвідношенні).



а)

КФП:Fe = 1,5; 1 – 10 г/дм³;
2 – 50 г/дм³; 3 – 120 г/дм³



б)

$C_{\text{Fe}} = 120 \text{ г/дм}^3$;
 $\tau = 1,2 \cdot 10^3 \text{ с}$

Рисунок 3.7 – Залежність зміни ступеня вилучення іонів заліза (ϕ , %) від часу (а) (τ , $\text{с} \cdot 10^{-3}$) проведення процесу і кількості доданого полімеру КФП:Fe (б) (у масовому співвідношенні): $n_{\text{ф}}:n_{\text{к}} = 1,5$; $\text{pH} = 3$; $t = 100^\circ\text{C}$

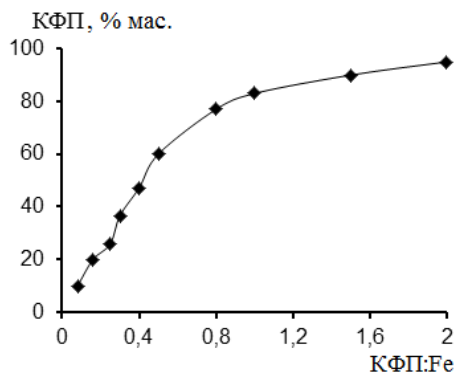


Рисунок 3.8 – Залежність зміни відсоткового вмісту полімеру (КФП, % мас), що пов'язаний з гідроокисом заліза, від кількості полімеру, взятого на осадження (КФП:Fe, у масовому співвідношенні)

Для того щоб визначити кількість КФП, який прореагував і знаходиться у зв'язаному стані, було проведено його прожарювання в муфельній печі. Приблизно при температурі 550°C починається випаровування полімеру, таким чином, за різницею мас порошоків до і після прожарювання можна визначити відсотковий вміст полімеру, пов'язаного з гідроокисом заліза (рис. 3.8). Різниця мас до і після прожарювання показала, що зразок може містити у своєму об'ємі деяку кількість вологи, сорбовану з повітря.

Ця волога може бути вилучена у сушильній шафі при температурі $110\text{--}115^\circ\text{C}$.

Визначення оптимального мольного співвідношення компонентів КФП (карбаміду і формальдегіду) проводили при фіксованих значеннях решти параметрів. Раніше було визначене рекомендоване мольне співвідношення, воно знаходилось в діапазоні $n_{\text{ф}}:n_{\text{к}} = 1,1-1,5$. Дослідження з використанням солей заліза має підтвердити або спростувати це твердження.

Отримані результати підтверджують дослідження інших авторів [161]. Подальше збільшення кількості формальдегіду недоцільне, так як це сповільнить реакцію і призведе до збільшення кількості загального формальдегіду у фільтраті. Зменшення цього показника мало вплив на ступінь вилучення іонів заліза з розчину. В точках, відповідних співвідношенню $n_{\text{ф}}:n_{\text{к}} = 1,1-1,5$, спостерігалось осадження продукту більш високодисперсного, що не агрегував при сушінні. При співвідношенні $n_{\text{ф}}:n_{\text{к}} = 0,5-0,8$ полімер не вступав у взаємодію з осажденим гідроокисом заліза, і спостерігалось розшарування суспензії на темно-жовтий і білий осад. Співвідношення $n_{\text{ф}}:n_{\text{к}} = 1,1-1,5$ сприяє більш однорідному продукту з максимальним ступенем вилучення іонів заліза з розчину, тому надалі процес осадження доцільно вести при цьому співвідношенні.

Також важливим параметром проведення процесу вилучення іонів заліза є час осадження гідроокису заліза. Процес повністю перебігає за 4–6 годин, але найбільш інтенсивно осадження спостерігається у перші 60–100 хвилин. Саме цей часовий інтервал і був досліджений; результат представлений на рис. 3.9а.

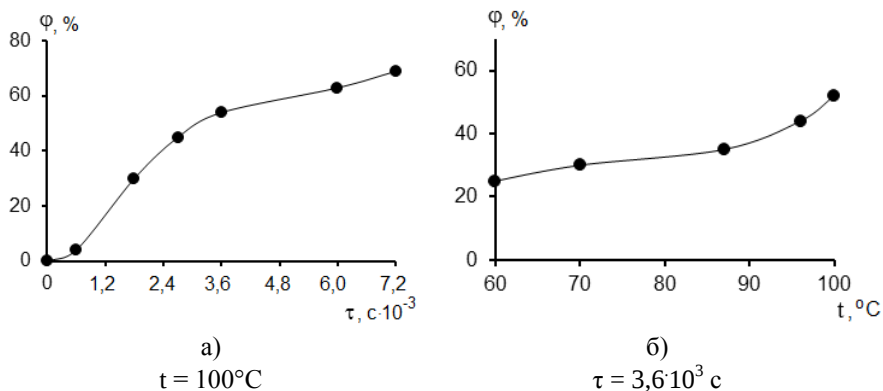


Рисунок 3.9 – Залежність ступеня вилучення іонів заліза (а) ($\varphi, \%$) з залізовмісного розчину від часу осадження ($\tau, \text{с} \cdot 10^{-3}$) і від температури реакційної суміші ($t, ^{\circ}\text{C}$) при: $C_{\text{п}} = 120 \text{ г/дм}^3$;

КФП:Fe = 1,5 (у масовому співвідношенні); $n_{\text{ф}}:n_{\text{к}} = 1,5$; pH = 3

В усіх досліджених точках залежності (рис. 3.9а) спостерігалось осадження продукту однорідного і високодисперсного. Виходячи з залежності, час осадження гідроокису заліза повинен складати не менше 60 хв. при заданих параметрах процесу. Після чого процес можна повторювати циклічно для повного вилучення іонів заліза або продовжувати дослідження для підвищення ступеня осадження продукту.

Дослідження залежності ступеня вилучення іонів заліза з розчину солей заліза від температури реакційної суміші обумовлене тим, що температура є параметром, який значно впливає на колір продукту. Також температура у реакторі підтримується за рахунок енергоресурсів, економії яких приділяється підвищена увага у сучасному виробництві (3.9б).

При вивченні процесу було доведено, що підвищення температури прискорює реакцію осадження гідроокису заліза(III). Таким чином, ступінь вилучення іонів заліза з розчинів солей заліза залежить від температури і найбільш виражена при температурі 100°C [166].

З метою підвищення ступеня вилучення продукту і покращення його дисперсних властивостей запропоновано вести процес одержання модифікованого жовтого залізооксидного пігменту стадійно, а саме:

- стадія синтезу затравних кристалів пігменту;
- стадія зростання часток у присутності карбаміду;
- стадія модифікування отриманого гідроокису заліза(III) полімерами.

На рис. 3.10 представлена залежність ступеня вилучення іонів заліза з залізовмісного розчину від часу ведення процесу синтезу пігменту на всіх його стадіях при різних швидкостях подачі карбаміду (w_k) в реакційну суміш з урахуванням всіх проведених раніше досліджень.

Відрізок «0а» демонструє ступінь вилучення іонів заліза з розчину при термічному нагріванні реакційної суміші при температурі 100°C, як вже було досліджено раніше. Відрізок «ab» показує зміну концентрації твердої фази під час зростання часток пігменту у присутності карбаміду. Залежність свідчить, що швидкість подачі карбаміду 1–6 г/дм³·год незначно впливає на ступінь вилучення іонів заліза з розчину. Отримані, у разі цих швидкостей подачі карбаміду, зразки відрізнялися монодисперсністю, а у разі візуальної ідентифікації вони відповідають промисловим зразкам жовтих залізооксидних пігментів марок Ж–0 або Ж–1 (тобто вищого та першого сорту).

Підвищення швидкості подачі карбаміду до 10 г/дм³·год більш істотно позначилося на ступені вилучення іонів заліза, а колір і дисперсність залишалися стабільними. При швидкості подачі карбаміду вище 10 г/дм³·год спостерігалось різке підвищення величини рН до 5,0–6,0, внаслідок чого отриманий осад мав укрупнені частки темного кольору і

вважався не придатним у якості жовтого пігменту. Відрізок «bc» демонструє процес осадження КФП та його вплив на ступінь вилучення іонів заліза з розчину. На стадії спільного осадження КФП з гідрооксидами заліза, іони заліза додатково переходять у тверду фазу за рахунок карбаміду, що входить до складу КФП, а також за рахунок захоплення полімером часток гідроокису заліза, що не осідають, і переведення їх в осаджений стан [167, 168].

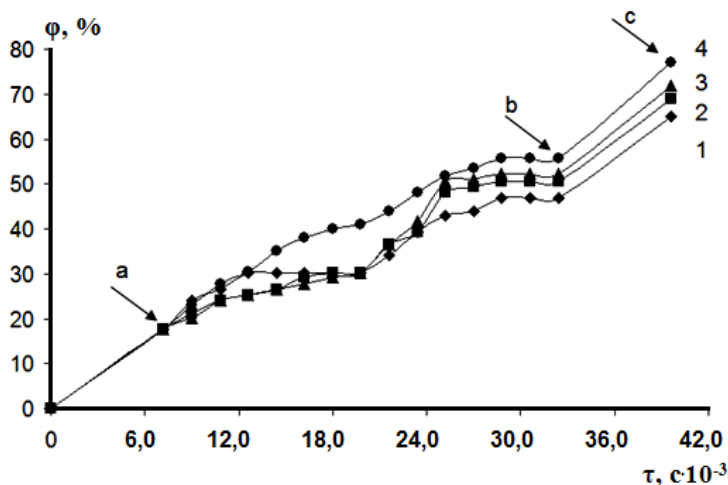


Рисунок 3.10 – Залежність вилучення іонів заліза (ϕ , %) з залізовмісного розчину від часу процесу синтезу пігменту (τ , $\text{с} \cdot 10^{-3}$):

$C_{\text{п}} = 120 \text{ г/дм}^3$; $n_{\text{ф}}:n_{\text{к}} = 1,5$; $\text{pH} = 3$; $t = 100^\circ\text{C}$; КФП = 20 % мас;
 при різних швидкостях подачі карбаміду ($w_{\text{к}}$, $\text{г/дм}^3\text{год}$) у реакційну суміш:
 1 – 1 $\text{г/дм}^3\text{год}$; 2 – 3 $\text{г/дм}^3\text{год}$; 3 – 6 $\text{г/дм}^3\text{год}$; 4 – 10 $\text{г/дм}^3\text{год}$;
 0a – окиснення і гідроліз; ab – зростання пігментних часток у присутності карбаміду; bc – осадження карбамідоформальдегідного полімеру

На основі проведених досліджень було визначено оптимальну кількість модифікатора, яка склала 5,0–20,0 % мас. Збільшення кількості полімеру впливає на розмір часток та їх полідисперсність. Зміна якості отриманого порошку помітна і візуально. При збільшенні кількості модифікатора можна побачити окремі великі агрегати, а колір жовтого пігменту стає значно світліше, крім того спостерігається утворення пилу пігменту, що є негативними характеристиками. Запропоновано вирішити цю проблему за допомогою додавання завчасно синтезованих полімерів у пігментні порошки, якщо їх високий вміст технологічно необхідний,

наприклад, для підвищення твердості і зносостійкості лакофарбових покриттів і лаків.

Одержання полімерів можливе безпосередньо у залізовмісній сировині (відпрацьованих травильних розчинах) з низьким значенням рН, що буде виступати каталізатором процесу поліконденсації та забезпечувати повне осадження полімеру і наявність формальдегіду в стічних водах в межах гранично допустимих концентрацій. Після чого осад полімеру розділяють на дві частини. Частина залишена у реакторі піддається гідролізу з утворенням осаду гідроокису заліза, пов'язаного з полімерами. Відфільтрований полімер змішують з одержаним осадом та піддають сушінню і диспергуванню. Якщо варіювати рН осадження пігменту, тому можливо одержувати порошки жовтого, коричневого або чорного кольору [169].

3.2.4. Жовтий залізооксидний пігмент, модифікований мелаїноформальдегідними полімерами

Комбінація полімерів з неорганічними речовинами дозволяє одержати матеріали з абсолютно новими технологічними та експлуатаційними характеристиками. Тому розширення бази полімерів, що мають параметри осадження схожі з параметрами осадження гідроокисів заліза, є доцільним. У зв'язку із цим визначено умови осадження гідроокису заліза з мелаїноформальдегідними полімерами (МФП) для одержання модифікованих жовтих залізооксидних пігментів з використанням у якості вихідної сировини відпрацьованих травильних розчинів металургійних і машинобудівних підприємств.

Вибір мелаїноформальдегідного полімеру обумовлений тим, що його осадження у вигляді порошкоподібного матеріалу, перебігає у кислому середовищі при $\text{pH} \approx 4$, близькому до рН утворення осаду жовтого залізооксидного пігменту у формі гетиту $\alpha\text{-FeOOH}$. Співосадження гетиту з мелаїноформальдегідними полімерами здійснюється у водному розчині при термостатичних умовах шляхом послідовного введення реагуючих компонентів у попередньо нагріту до заданої температури воду і витримуванні реагуючої суміші при постійній температурі. Утворення затравних кристалів пігменту проводять методом термічного гідролізу [124].

Досліджено вплив співвідношення реагентів і тривалості процесу в діапазонах близьких до промислових умов одержання жовтого залізооксидного пігменту. Ідентифікацію продуктів осадження проводили візуальними порівняннями кольору продуктів осадження із промисловими

аналогами, а також інструментальними методами рентгенофазового та спектрофотометричного аналізу. Концентрація солі заліза була прийнята виходячи із середньої концентрації солей заліза, яка застосовується у виробництві залізооксидного пігменту. Досліди проводили із застосуванням модельних розчинів і відпрацьованих травильних розчинів виробництв.

Отже було встановлено, що в процесі сумісного осадження утворюються дрібнодисперсні осади різних відтінків від світло-жовтого до оранжевого, близькі за дисперсністю і кольором до промислового зразку жовтого залізооксидного пігменту. За допомогою рентгенофазового та ІЧ-спектроскопічного аналізу було встановлено, що порошкоподібні осади також включають гідроокис заліза (α -FeOOH) характерний для жовтого залізооксидного пігменту пов'язаного з полімером (рис. 3.11).

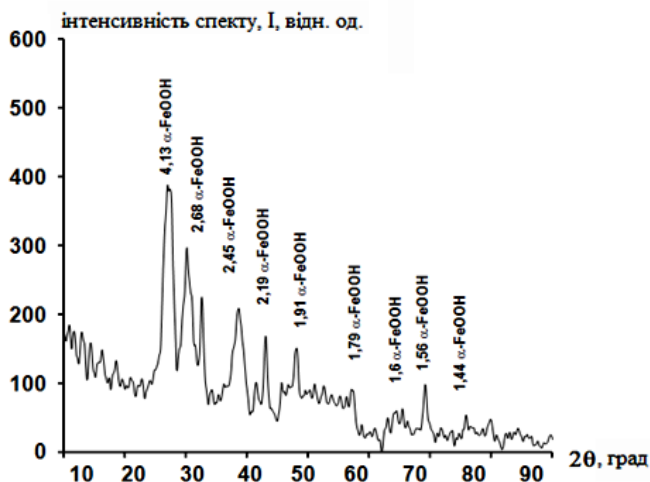


Рисунок 3.11 – Рентгенограма одержаного зразку пігменту, модифікованого МФП у кількості 20% мас. у перерахунку на масу сухого продукту

Також було досліджено вплив рН реакційної суміші на якість одержаного полімеру та ступінь очищення стічних вод від іонів заліза. Одержані дані, щодо ступеню очищення стічних вод вказують, що швидкість та повнота осадження гідроокису заліза(III) лімітується стадією окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+} киснем повітря. У разі стабілізації полімеру найбільш ефективно очищення від іонів заліза відбувається при рН = 4,5–5,5, так як найбільша швидкість утворення метиленових містків

спостерігається при рН близькому до 4 (рис. 3.12) [170]. При підвищенні рН реакційної суміші випадає осад темного кольору непридатний для застосування у якості жовтого пігменту.

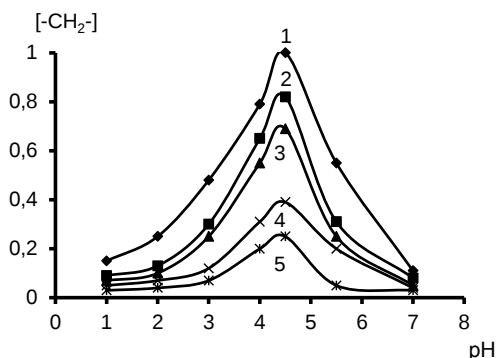
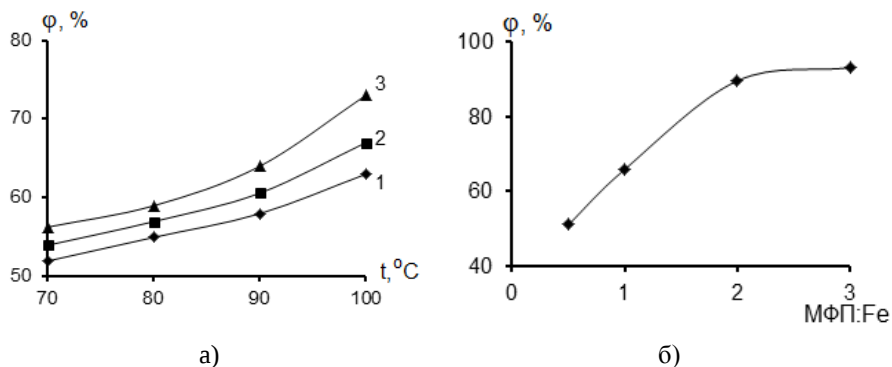


Рисунок 3.12 – Залежність концентрації метиленових містків $[-CH_2-]$ на 1 моль меламіну від рН при різній тривалості конденсації диметилोलмеламіну і температурі 50°C:
1 – 17 год; 2 – 3 год; 3 – 1,5 год; 4 – 1 год; 5 – 30 хв

Результати дослідження впливу температури процесу на ступінь вилучення іонів заліза з розчину показані на рис. 3.13а. Представлена залежність свідчить про те, що на ступінь виходу продукту значно впливає температура процесу, як і у випадку застосування КФП. Тому для максимального очищення залізовмісних відходів процес необхідно вести при 100°C. Всі криві мають схожий характер, це вказує на те, що процеси перебігають згідно однієї схеми для різних вихідних концентрацій солей заліза. На рис. 3.13б представлена залежність ступеню вилучення іонів заліза з розчину від співвідношення твердої фази меламіноформальдегідного полімеру та солі заліза. Кількість полімеру брали у надлишку з поступовим зменшенням його кількості для з'ясування впливу на ступінь і якість осадженого продукту.

З наведеної залежності (рис. 3.13б) можна зробити висновок, що ступінь вилучення іонів заліза з розчинів солей суттєво залежить від кількості полімеру, що утворився. Однак кількість модифікатора також впливає на швидкість фільтрування осаду і візуальні характеристики продукту. Усі одержані модифіковані осади легко піддаються фільтруванню, а константа фільтрування зростає в кілька разів. Осади, одержані при співвідношенні МФП:Fe = 2–3 (у масовому співвідношенні), мають більш світлий колір і укрупнені частки [171]. Тому, також, доцільно

застосувати метод додавання завчасно синтезованих полімерів у пігментні порошки, що викладений у [172].



МФП:Fe = 1 (у масовому співвідношенні); 1 – $C_{\text{п}} = 160 \text{ г/дм}^3$; 2 – $C_{\text{п}} = 170 \text{ г/дм}^3$; 3 – $C_{\text{п}} = 190 \text{ г/дм}^3$

$t = 100^\circ\text{C}$;
 $C_{\text{п}} = 170 \text{ г/дм}^3$

Рисунок 3.13 – Залежність виходу продукту (ϕ , %) від температури реакційної суміші (а) (t , $^\circ\text{C}$) і від співвідношення МФП:Fe (б) (у масовому співвідношенні) при: $\tau = 5,4 \cdot 10^3 \text{ с}$; $\text{pH} = 4,5$

Важливим параметром проведення процесу вилучення іонів заліза є час осадження гідроокису заліза. Процес повністю перебігає за 3–4 години, але найбільш інтенсивне осадження відбувається в перші 60–90 хв. Тому дослідження проводили саме у цьому діапазоні.

У всіх експериментальних точках спостерігалось осадження високодисперсного продукту, який не агрегував при сушінні. Тому, у цьому випадку, ступінь вилучення іонів заліза залежить від часу осадження. Отже час осадження гідроокису заліза(III), повинен бути не менш 60–90 хв. при заданих параметрах процесу, який далі уповільнюється і тому, його доцільно виконувати циклічно.

Таким чином, у разі сумісного осадження гідроокису заліза(III) з мелаїноформальдегідними полімерами утворюється жовтий залізооксидний пігмент яскравого кольору, а у якості вихідної сировини доцільно використовувати відпрацьовані травильні розчини металургійних підприємств, ступінь очищення яких може сягати 70% [173].

3.2.5. Чорний залізооксидний пігмент, модифікований карбамідоформальдегідними полімерами

Чорні залізооксидні пігменти знаходять обмежене застосування. Їх застосовують для ґрунтовочних і покривних фарб для металу у тих випадках, коли необхідна висока механічна міцність лакофарбової плівки. Також вони знаходять своє застосування у вапняних фарбах замість сажі, що має тенденцію до спливання на поверхню.

Було визначено умови осадження окису заліза (Fe_3O_4) з карбамідоформальдегідними полімерами для одержання модифікованих чорних залізооксидних пігментів з використанням у якості вихідної сировини відпрацьованих травильних розчинів металургійних і машинобудівних виробництв із рН середовища 1,0–2,0. Дослідами, що наведені у підрозділі 3.2.1 монографії, було встановлено, що чим нижче рН розчину, тим більш повно осаджується полімер без утворення стічних вод забруднених формальдегідом.

Осадження Fe_3O_4 з карбамідоформальдегідними полімерами проводять у водному розчині при термостатичних умовах шляхом послідовного введення реагуючих компонентів у попередньо нагріту до заданої температури воду і витримуванні реагуючої суміші при постійній температурі. Перед осадженням Fe_3O_4 у розчин залізовмісних відходів з рН = 1,0–2,0 вводять розчини карбаміду та формальдегіду, суміш нагрівають до заданої температури та інтенсивно перемішують до повного осадження полімеру. Осадження пігменту на частки полімеру проводять у лужному середовищі.

У завдання досліджень входило визначення залежностей ступеня осадження іонів заліза з розчинів солей заліза від параметрів процесу осадження та ідентифікація продуктів осадження. Досліджували вплив співвідношення реагентів і тривалості процесу в діапазонах близьких до промислових умов одержання чорного залізооксидного пігменту. Ідентифікацію продуктів осадження проводили візуальними порівняннями кольору продуктів із промисловими аналогами, а також інструментальними методами рентгенофазового і спектрофотометричного аналізу. Неорганічну складову продуктів осадження аналізували за допомогою рентгенівського дифрактоміру, а полімерну складову – методом ІЧ–спектроскопії, аналогічно дослідженням подібних продуктів [164].

У результаті досліджень було встановлено, що в процесі осадження утворюються дрібнодисперсні осади різних відтінків від світло-сірого до чорного, близькі за дисперсністю і кольором до промислового зразка

чорного залізооксидного пігменту. За допомогою рентгенофазового та ІЧ-спектрофотометричного аналізу було встановлено, що порошкоподібні осади включають як окис заліза (Fe_3O_4), характерний для чорного залізооксидного пігменту, так і поліметиленсечовину. Також був досліджений вплив вихідних концентрацій солей заліза і часу осадження на ступінь вилучення іонів заліза з розчинів солей. Результати представлені на рис. 3.14а.

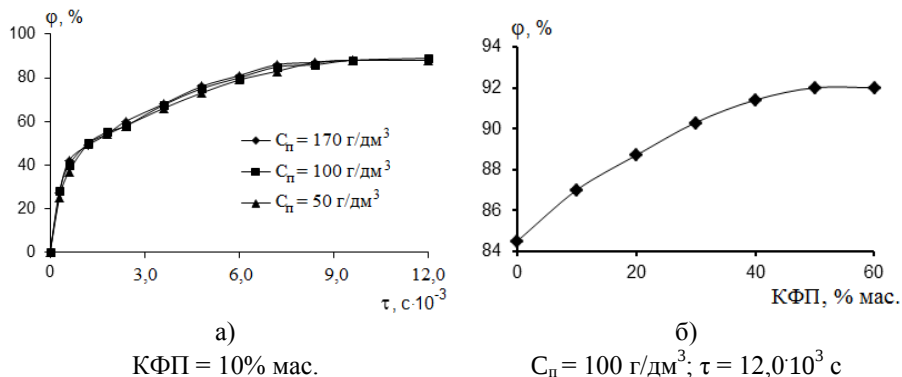


Рисунок 3.14 – Залежність ступеня вилучення іонів заліза (а) ($\phi, \%$) з розчину солей заліза від часу ($\tau, c \cdot 10^{-3}$) проведення процесу і від кількості полімеру (КФП, % мас.): $n_{\text{ф}}:n_{\text{к}} = 1,5$; $\text{pH} = 9,0$; $t = 100^\circ\text{C}$

Графічна залежність рис. 3.14а свідчить, що ступінь вилучення іонів заліза сягає досить високих значень і не залежить від вихідної концентрації солі заліза, а часові характеристики перебігу процесу дуже близькі, тому основні дослідження проведено при початковій концентрації 100 г/дм^3 , близької до концентрації солей заліза, що використовується у виробництві залізооксидних пігментів. Неповне осадження іонів заліза з розчину можна пояснити наявністю домішок у відпрацьованих травильних розчинах.

На рис. 3.14б представлена залежність ступеню вилучення іонів заліза з розчину солей заліза від кількості твердої фази КФП (% мас.), що утворився. Кількість полімеру використовували у надлишку з поступовим зменшенням його кількості для з'ясування впливу на ступінь і якість осадженого продукту. Ступінь вилучення іонів заліза з розчинів солей несуттєвого залежить від кількості полімеру, що утворювався у розчині залізовмісної сировини. Однак кількість модифікатора суттєво впливає на швидкість фільтрування осадів і візуальні характеристики продукту. Усі отримані модифіковані осади легко фільтруються, а константа фільтрування зростає в кілька разів з підвищенням вмісту полімеру. Осади,

модифіковані карбамідоформальдегідними полімерами у кількості 40–60% мас., мають більш світлий колір і укрупнені частки. У той же час осади, що містять полімер у кількості 10–30% мас., мають більш насичений чорний колір і складаються з високодисперсних часток [174, 175].

Із одержаних експериментальних даних можна зробити висновок, що для синтезу якісного чорного залізооксидного пігменту, модифікованого карбамідоформальдегідними полімерами, необхідно дотримуватися наступних умов:

- перед осадженням окису заліза в розчин залізовмісних відходів вводять розчини карбаміду та формальдегіду при мольному співвідношенні компонентів 1:(1,1–1,5);

- концентрації карбаміду і формальдегіду розраховують з необхідності одержання 10–30% полімеру від маси пігменту в перерахунку на суху масу;

- суміш нагрівають та інтенсивно перемішують до повного осадження полімеру.

Осадження пігменту на частки полімеру здійснюють при температурі 100°C, після чого тверда фаза підлягає фільтруванню, промиванню, сушінню та диспергуванню.

У якості залізовмісних відходів доцільно використовувати відпрацьовані травильні розчини металургійних підприємств з рН = 1,0–2,0. При цьому ступінь очищення відходів сягає 87%.

Також існує можливість здійснення механічного змішування модифікованого пігменту з додатковими порціями полімерів, якщо це необхідно за технологією виготовлення лакофарбового покриття або для іншої мети.

3.3. Дослідження основних властивостей модифікованих пігментів

При одержанні пігментів дуже важливо щоб вони мали певний набір специфічних пігментних характеристик. Також властивості необхідно досліджувати і тому, що деякі речовини, які входять до складу пігментів, можуть чинити негативний вплив на організм людини.

Маслоємність.

Один з основних технічних показників пігментів і наповнювачів, який безпосередньо пов'язаний з їх змочуванням гідрофобними рідинами. Маслоємність першого роду виражають кількістю лляної олії в грамах, необхідної для отримання 100 г пластичної маси пігменту – пасти. Допустима маслоємність жовтого залізооксидного пігменту для марки Ж–0 становить 30–50 г/100 г пігменту, для марки Ж–1 і Ж–2 – 35–60 г/100 г

пігменту [176]. В ході аналізу були досліджені зразки гідроокису заліза, осадженого спільно з полімерами при різній його кількості у складі пігменту (рис. 3.15а).

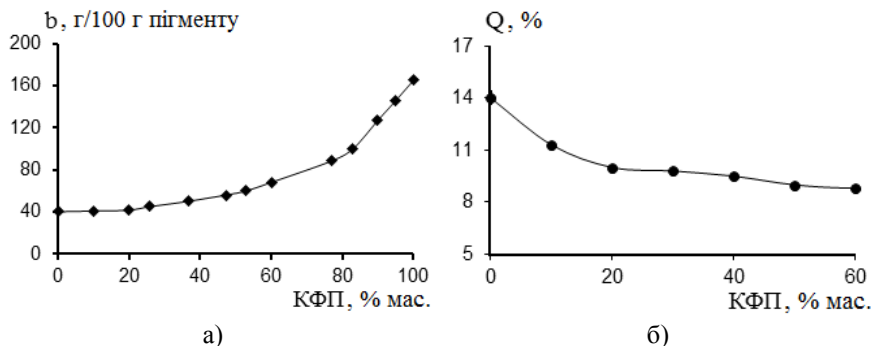


Рисунок 3.15 – Залежність маслоємності (а) (b, г/100 г пігменту) і гідрофільності зразків (б) (Q, %) гідроокису заліза від відсоткового вмісту полімеру (КФП, % мас.) у зразку

Отриманий в лабораторних умовах зразок гідроокису заліза має величину маслоємності в межах, зазначених для промислового зразку марки Ж–1. Зі збільшенням кількості полімеру до 20% мас. маслоємність практично не змінюється, тобто такий вміст модифікатора не впливає на властивість. Підвищення кількості полімеру до 60% мас. показує плавне підвищення маслоємності, а в інтервалі від 60% мас. до 100% мас. маслоємність різко зростає. Таким чином, наявність полімеру збільшує спорідненість продукту до органічних сполук, що може бути враховане при використанні зразків у виготовленні лакофарбових матеріалів.

Гідрофільність.

Розглянемо другий, не менш важливий технологічний параметр – гідрофільність. Як відомо, гідрофільність це властивість тіл поглинати вологу з повітря. Речовини, нерозчинні у воді, лише адсорбують деяку кількість її на поверхні пор. Гідрофільність визначає багато технічних властивостей пігментованих систем: легкість диспергування пігментів в плівкоутворюючих речовинах, агрегативну стійкість фарб, емалей і ґрунтовок при зберіганні і розподіленні та ін. У ході експерименту було проведено порівняльний аналіз гідрофільності зразків гідроокису заліза, модифікованих КФП при різному відсотковому вмісті полімеру (рис. 3.15б).

Збільшення вмісту полімеру в зразку до 20% мас. позначається позитивно, гідрофільність зменшується, тобто зменшується поглинальна

здатність вологи з повітря. При подальшому підвищенні вмісту полімеру змін практично не відбувається, значення гідрофільності залишається сталим.

Покривна здатність.

Під покривною здатністю (покривністю) розуміють здатність закривати ґрунт так, щоб ґрунтовка не просвічувалася через шар фарби. Покривність може виражатися або кількістю готової фарби, яку необхідно нанести на 1 м² щоб забезпечити непрозорий шар, або кількістю пігменту, що міститься в цій фарбі. Покривність одного і того ж пігменту у різних сполучних може відрізнятись. Основними чинниками, що визначають покривність, є коефіцієнти заломлення, дисперсність і форма частинок та склад пігментів. Як правило, високий коефіцієнт заломлення, висока дисперсність і правильні форми часток обумовлюють більш високу покривність пігменту [177, 178]. Досліджувалася покривність пігментів модифікованих КФП у кількості 0–50% мас. (табл. 3.4). Для жовтого залізооксидного пігменту значення покривності коливається в межах не більше 15–20 г/м² (Ж–0 – 15 г/м², Ж–1 і Ж–2 – 20 г/м²).

Таблиця 3.4 – Залежність покривності гідроокису заліза від відсоткового вмісту полімеру у зразку

Покривність пігменту, а, г/м ²	Вміст полімеру (КФП, % мас.)
21,0	0
21,1	5,0
21,1	10,0
28,4	20,0
79,8	30,0
98,1	50,0

Модифікування зразків до 20% мас. не суперечить значенням покривності пігментів, передбачених згідно ДСТУ для пігментів марки Ж–1, Ж–2. Підвищення вмісту полімеру в зразку сприяє різкому скороченню покривної здатності, що робить зразок непридатним для використання в якості пігменту. Але вивчення залежності покривності модифікованих зразків від вмісту полімеру показало можливість одержання напівпрозорих покриттів, які широко застосовуються для виготовлення декоративних емалей і художніх фарб, а також фарбування автомобілів.

Колірні характеристики.

Досліджувалися колірні характеристики гідроокису заліза, модифікованого полімерами, і порівнювалися з характеристиками промислового зразку жовтого залізооксидного пігменту марки Ж–0, Ж–1

та Ж–2 (табл. 3.5). Дані табл. 3.5 свідчать, що всі синтезовані зразки за кольором близькі до промислового пігменту марки Ж–0.

Таблиця 3.5 – Колірні характеристики жовтих залізооксидних пігментів

Зразок	Координати кольору			Координати колірності		Чистота кольору, %	Колірний тон, нм
	X	Y	Z	X	Y		
Ж–0	55,55	45,93	6,643	0,5137	0,4248	55	589
Л–1*	66,10	54,43	8,005	0,5143	0,4234	58	587
Л–2**	64,82	53,63	8,078	0,5122	0,4238	55	587
Л–3***	59,29	47,87	7,897	0,5175	0,4178	55	588

* Л–1 – лабораторний зразок жовтого залізооксидного пігменту, що містить 50% мас. КФП; **Л–2 – лабораторний зразок жовтого залізооксидного пігменту, що містить 30% мас. КФП; ***Л–3 – лабораторний зразок жовтого залізооксидного пігменту, що містить 20% мас. КФП.

Виходячи з візуального порівняння зразків – отримані пігменти відрізняються більшою яскравістю за рахунок додавання полімерів, які надають блиск та яскравість фарбам. У сукупності з підвищеними гідрофобними та міцнісними характеристиками така фарба має значний попит.

Термічна стійкість.

Попередні дані рис. 3.8 показали, що при співвідношенні КФП:Fe = 0,6 (у масовому співвідношенні) спостерігається майже прямопропорційна залежність кількості полімеру, що перейшов в осад разом з гідроокисом заліза. Надалі збільшення вмісту полімеру в осаді сповільнюється, що можна пояснити різницею швидкостей двох конкурентних процесів витрати карбаміду: у гідролізі солі заліза і в утворенні з формальдегідом полімеру.

Більш точні відомості про стійкість порошку і непрямий склад досліджуваного зразку дає термогравіметричний метод аналізу. У цьому методі про процеси, що відбуваються з речовиною, роблять висновки згідно зміни маси речовини при зміні температури [179]. З метою вивчення стабільності і можливої леткості порошку було проведено його термогравіметричний аналіз у широкому діапазоні температур. Для порівняльного аналізу були взяті три зразка:

- промисловий залізооксидний пігмент марки Ж–0;
- карбамідоформальдегідний полімер;
- гідроокис заліза, модифікований КФП у кількості 20% мас.

Термогравіметричний аналіз показав, що стійкість полімеру і гідроокису заліза практично однакова, і цей висновок вказує на можливість успішного модифікування жовтих залізооксидних пігментів карбамідоформальдегідними полімерами.

Для визначення хімічного зв'язку між гідроокисом заліза і карбамідоформальдегідним полімером були проведені порівняння кривих ДТА (рис. 3.16):

- зразку механічної суміші гідроокису заліза і КФП;
- зразку гідроокису заліза, модифікованого КФП у кількості 20% мас.

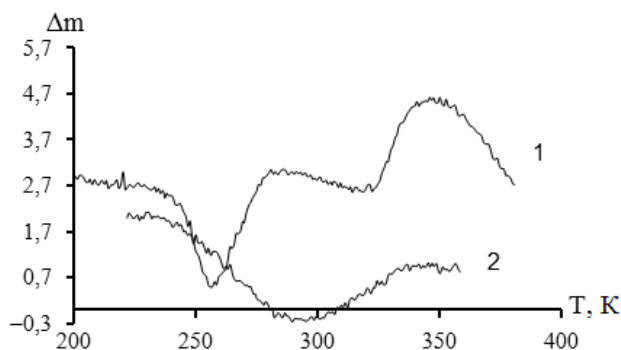


Рисунок 3.16 – Порівняння кривих ДТА:
1 – механічна суміш гідроокису заліза і КФП;
2 – гідроокис заліза, модифікований КФП

З графічної залежності на рис. 3.16 видно, що модифікований зразок відрізняється від механічної суміші характером ключових піків, що може свідчити про наявність хімічного зв'язку в модифікованому зразку. Отримані дані свідчать, що у результаті співосадження утворюється композиційний матеріал модифікованого жовтого пігменту, що складається з двох структурно зв'язаних компонентів: гетиту $\alpha\text{-FeOOH}$ і карбамідоформальдегідного полімеру [180].

Дисперсність.

При одержанні синтетичних залізооксидних пігментів висуваються високі вимоги до дисперсності часток та однорідності складу. Від дисперсності у значній мірі залежить покривність пігментів та пігментованих матеріалів, а також барвна здатність кольорових пігментів.

Пігменти і наповнювачі як у вихідному порошкоподібному стані, так і у складі пігментованого матеріалу неоднорідні за розмірами, тобто характеризуються певною полідисперсністю. Тому дисперсний склад

пігментів вірно характеризувати не згідно середнього розміру часток, а згідно функції розподілення часток за розмірам, яка виражена у аналітичній формі або у вигляді інтегральних або диференціальних кривих розподілення.

Дисперсний склад пігментів залежить від способу їх синтезу. При осадженні пігментів із розчинів первинні частки, які утворюються у результаті хімічної реакції, коагулюють на стадії синтезу. У процесі відбувається зростання первинних часток з утворенням міцних агрегатів. Отже було вивчено вплив модифікаторів на дисперсність часток залізооксидних пігментів шляхом зміни кількості полімеру.

За допомогою методу седиментації було встановлено вплив вмісту полімеру на розподіл часток за розмірами. Результати досліджень наведено на рис. 3.17.

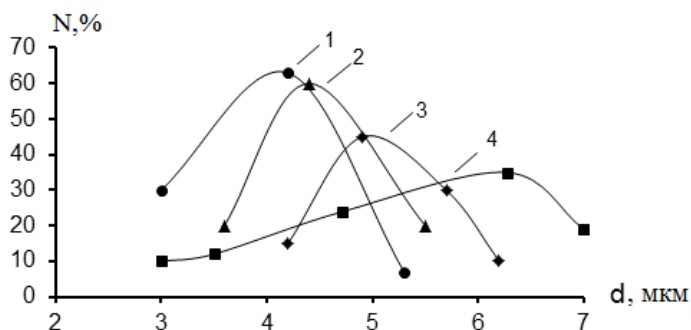


Рисунок 3.17 – Розподіл за розмірами часток модифікованого пігменту при: $pH = 3,0$; $\tau = 7,2 \cdot 10^3$ с; $t = 35^\circ C$; 1 – пігмент жовтий залізооксидний; 2 – пігмент жовтий залізооксидний модифікований полімером у кількості 10% мас.; 3 – пігмент жовтий залізооксидний модифікований полімером у кількості 20% мас.; 4 – пігмент жовтий залізооксидний модифікований полімером у кількості 50 % мас.

Графічна залежність (рис. 3.17) свідчить, що збільшення кількості полімеру впливає на розмір часток та їх полідисперсність. Результати, що задовольняють вимогам, можна спостерігати при модифікуванні пігментів полімерами до 20 % мас, коли частки мають вузький розподіл за розмірами та дисперсність, що відповідає якісним промисловим жовтим залізооксидним пігментам.

Мікрофотографії та електронограми синтезованих зразків показані у Додатку 7. Вони свідчать, що одержані зразки жовтого залізооксидного пігменту мають частки з яскраво вираженою голковою формою,

відрізняються високою дисперсністю, а розміри часток відповідають допустимим у виробництві пігментів з насиченим кольором.

Електронोगрами (Додаток 7) є типовими та вказують на те, що гідроокси заліза є кристалічними порошками (рис. а, б) з впорядкованим положенням атомів, а полімер аморфною речовиною (рис. в). Рис. б Додатку 7 вказує на існування двох фаз, які відповідають гідроокису заліза та полімеру. Електронोगрама зразку рис. а свідчить, що частка порошку є полікристалом – агрегатом мілких кристалів гідроокису заліза, а зразок рис. б має монокристали – окремі однорідні кристали з безперервною кристалічною решіткою. Такі кристали мають велике промислове значення [181].

Питома поверхня.

Важливою характеристикою дисперсності порошку є його питома поверхня. Питома поверхня є сумарною поверхнею одиниці маси або одиниці об'єму порошкоподібного матеріалу. Питома поверхня пігментів коливається в інтервалі 1–100 м²/г і є величиною прямо пропорційною дисперсності (рис. 3.18).

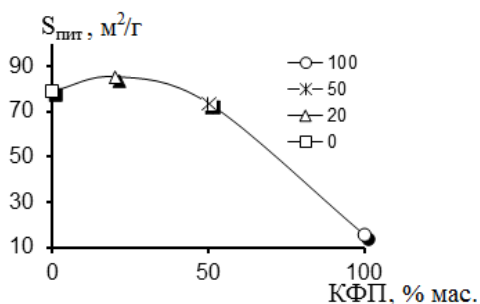


Рисунок 3.18 – Залежність питомої поверхні ($S_{\text{пит}}$, м²/г) від відсоткового вмісту КФП у зразку гідроокису заліза: 100 – чистий полімер;
50 – гідроокис заліза модифікований КФП на 50% мас.;
20 – гідроокис заліза модифікований КФП на 20% мас.;
0 – жовтий залізооксидний пігмент марки Ж–0

Залежність рис. 3.18 свідчить, що зразки модифікованих пігментів відрізняються високою питомою поверхнею, причому не поступаються промисловим. Найкращий результат показує зразок, модифікований КФП у кількості 20% мас. від маси пігменту.

Швидкість фільтрування.

Швидкість фільтрування визначають експериментально за розподілом досліджуваної суспензії на фільтрі при постійному тиску ΔP . Інтенсивність

затримки залежить від концентрації та розміру часток твердої фази суспензії, структури і розміру пор фільтрувального шару, рушійної сили процесу, впливу сил різної природи, які діють на рухомі частки в зоні утворення осаду.

Для визначення тривалості фільтрування під тиском необхідно врахувати площу фільтру, через який фільтрується суспензія, а також об'єм фільтрату, а отже, визначити швидкість фільтрування:

$$W = \frac{V \cdot 60}{\tau \cdot 10^{-8} \cdot S}, \quad (3.18)$$

де W – швидкість фільтрування, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$; V – об'єм фільтрату, м^3 ; τ – час необхідний для отримання фільтрату об'ємом V , год; S – площа фільтру, м^2 .

Результати фільтрування суспензій різного складу показані у табл. 3.6.

Таблиця 3.6 – Швидкості фільтрування пігментних суспензій

Склад суспензії	Швидкість фільтрування, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$
Гідроокис заліза	1,5
Гідроокис заліза, модифікований КФП на 10% мас.	3,1
Гідроокис заліза, модифікований КФП на 20% мас.	4,8
Гідроокис заліза, модифікований КФП на 30% мас.	5,1
Гідроокис заліза, модифікований КФП на 50% мас.	5,4
Карбамідоформальдегідний полімер	5,9

Диспергування.

Здатність пігменту піддаватися диспергуванню у тих чи інших середовищах можна оцінювати за дисперсністю, що досягається в результаті оброблення пасти в будь-якому диспергаторі протягом встановленого часу. Зазвичай для цієї мети використовують бісерні диспергатори, найбільш поширені у технології пігментованих матеріалів. Жовтий залізооксидний пігмент диспергують протягом 30 хвилин.

Отже було досліджено зміну ступеня дисперсності промислових і модифікованих пігментів від тривалості диспергування у лаках ПФ–060Н (рис. 3.19).

Отже, аналіз експериментальних даних свідчить, що додавання до лакофарбових покриттів органічних речовин позитивно впливає на властивості отриманих плівок. Диспергованість пігментів з вмістом модифікатору до 20% мас. знаходиться у допустимих межах (15–25 мкм). Також можна відмітити, що органофілізація пігментів суттєво інтенсифікує процес диспергування [182–183].

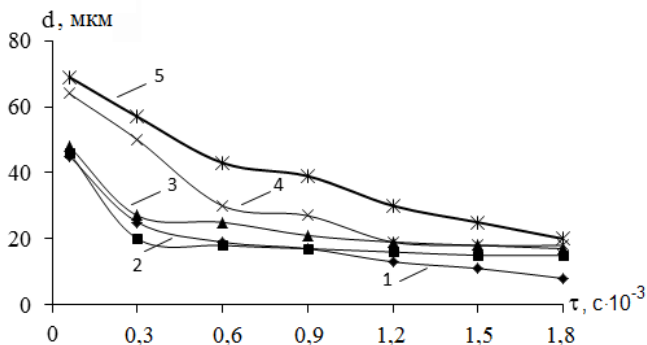


Рисунок 3.19 – Залежність ступеня дисперсності (d , мкм) пігментів від часу диспергування (τ , хв.): 1 – промисловий зразок пігменту марки Ж-0; 2 – модифікований КФП 10% мас.; 3 – модифікований КФП 20% мас.; 4 – модифікований КФП 30% мас.; 5 – модифікований КФП 50% мас.

3.4. Виробництво модифікованих залізооксидних пігментів з відпрацьованих травильних розчинів

На рис. 3.20 представлена технологічна схема виробництва залізооксидних пігментів з відпрацьованих травильних розчинів, модифікованих полімерами. Описання схеми аналогічне описанню схеми рис. 2.32 з п. 2.6. Винятком є стадія модифікування, яка базується на проведених дослідженнях.

З цієї схеми випливає два способи синтезу залізооксидних пігментів:

- з ємностей (5) і (6) у реактор (3) подають розчини карбаміду (або меламіну) і формальдегіду для сумісного осадження пігментних часток і полімеру при температурі 35–50°C. Після чого суспензію фільтрують, промивають, сушать та диспергують;

- перед осадженням пігментних часток відбувається поліконденсація караміду (або меламіну) і формальдегіду у реакторі (3), після чого туди додають залізовмісний розчин з ємності (1) і осаджують частки пігменту на частки одержаного полімеру.

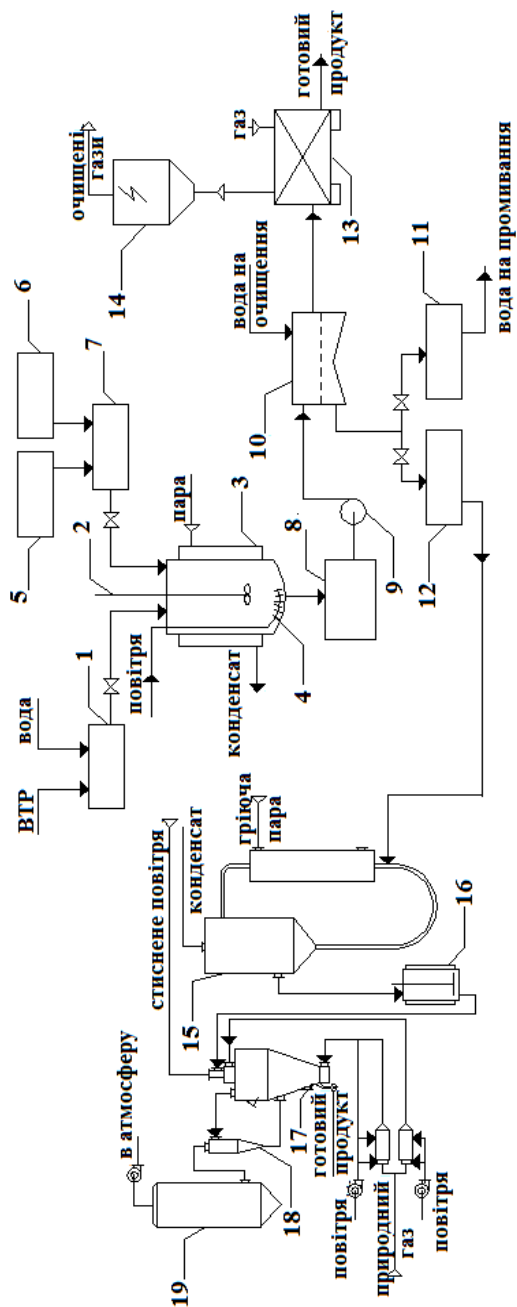


Рисунок 3.20 – Технологічна схема виробництва модифікованих залізооксидних пігментів з відпрацьованих травильних розчинів: 1, 5, 6, 7 – ємності; 2 – мішалка; 3 – реактор; 4 – барботер; 8 – усереднювач; 9 – насос; 10 – вакуум-фільтр; 11, 12, 16 – збірники; 13 – сушарка; 14 – електрофільтр; 15 – випарний апарат; 17 – сушарка-гранулятор; 18 – циклон; 19 – скруббер

Варіюючи рН реакційної суміші, можна отримати пігменти жовтого, коричневого і чорного кольору. Супутнім цільовим продуктом може бути гранульований сульфат амонію, який доцільно використовувати у якості добрива.

Вміст вільного формальдегіду у фільтраті знаходиться у межах гранично допустимих концентрацій. Залишкова концентрація формальдегіду, на одержання супутнього цільового продукту – сульфату амонію, не чинить істотного впливу. З численних літературних джерел відомо, що формальдегід використовують у сільському господарстві для знезараження ґрунтів, у вигляді 4%-го розчину, у кількості 10 $\text{дм}^3/\text{м}^2$.

Матеріальні і енергетичні витрати на виготовлення модифікованих залізооксидних пігментів визначають наступним чином:

- залізовмісна сировина – відпрацьовані травильні розчини, що є відходом промисловості, а отже кошти на її придбання не потрібні. Перероблення відходів доцільно виконувати на території підприємств для уникнення додаткових витрат на транспортування цієї речовини;

- всі вихідні речовини (карбамід, меламін, формальдегід) не являються дефіцитними або високовартісними продуктами і виробляються на території України;

- одержання додаткового товарного продукту – гранульованого сульфату амонію є позитивним моментом і може здешевити процес виготовлення пігментів;

- також слід враховувати витрати енергії на одержання пігментів і сульфату амонію, особливо якщо її використання пов'язане з застосуванням імпортного газу, а не інших альтернативних джерел енергії.

Для порівняння були прийняті технологічні схеми перероблення відпрацьованих травильних розчинів з термічним методом регенерації з отриманням пігментного окису заліза і виробництва жовтого залізооксидного пігменту, модифікованого карбамідоформальдегідними полімерами.

Попереднє оцінювання матеріальних витрат на виробництво 1 т продукту за двома різними схемами проводили за умови, що апаратне оформлення їх основних стадій відрізняється незначно і впливати на ціну не буде. Таким чином, зниження витрат на перероблення відпрацьованих травильних розчинів у жовтий залізооксидний пігмент, модифікований карбамідоформальдегідними полімерами, може бути лише на основі сировинних і енергетичних витрат. Так само варто відзначити, що виробляється більш дорогий і якісний продукт, а також супутній продукт – сульфат амонію. При розрахунку вартості перероблення відпрацьованих травильних розчинів прийняті ціни на сировину за прейскурантами

оптових цін на лютий 2015 року (табл. 3.7). Навіть при змінненні цін на сировину ці дані будуть наглядно демонструвати співвідношення матеріальних витрат на показані процеси.

Таблиця 3.7 – Порівняння матеріальних і енергетичних витрат на виробництво 1 тонни продукту при переробленні відпрацьованих травильних розчинів

Статті витрат	Термічний метод			Запропонована технологія		
	Кількість	Ціна за од., грн	Сума, грн	Кількість	Ціна за од., грн	Сума, грн
1. Сировина і матеріали:	3000,00	0,00	0,00	2500,00	0,00	0,00
1.1. Травильний розчин, кг	—	—	—	310,00	3,6	1116,00
1.2. Карбамід, кг	—	—	—	181,10	3,2	579,52
1.3. Формальдегід, кг						
Всього, грн			0,00			1695,52
2. Енергетичні витрати, кВт·год	15000	1,3004	19506	4147,50	1,3004	5393,41
3. Супутній товарний продукт, кг:						
3.1. Сульфат амонію, кг	—	—	—	50,00	6,15	307,5
ВСЬОГО (статті 1+2+3)			19506			6781,43

Табличні дані свідчать, що ціна сировини та енергії на отримання 1 тонни модифікованого гідроокису заліза значно менша, ніж при виробництві окису заліза. З урахуванням того, що при виробництві модифікованого гідроокису заліза зменшується час фільтрування і кількість промивних вод, ефективність розробленого методу додатково підвищиться.

Таким чином, попередній розрахунок сировинних витрат на отримання модифікованого жовтого залізооксидного пігменту з травильних розчинів показав економічну доцільність його застосування у порівнянні з традиційним термічним методом регенерації відпрацьованих травильних розчинів з одержанням окису заліза [184].

РОЗДІЛ IV

ВИКОРИСТАННЯ ОКИСІВ ЗАЛІЗА У РІЗНИХ ГАЛУЗЯХ НАУКИ І ТЕХНІКИ

З метою визначення можливої сфери застосування гідроокисів заліза модифікованих полімерами, був проведений порівняльний аналіз порошків промислового зразку марки Ж-0 та лабораторного зразку гідроокису заліза модифікованого полімерами у кількості 20% мас. від маси сухого пігменту (табл. 4.1–4.2). Для відтворення промислових умов було розроблено установку для напрацювання дослідних партій пігменту (Додаток 8).

Таблиця 4.1 – Порівняльні характеристики фізико-хімічних властивостей жовтого залізооксидного пігменту, модифікованого КФП та МФП

№	Параметр	ДСТУ 18172–80	Зразок Ж-0	Зразок з КФП	Зразок з МФП
1	Колір:				
а)	інструментальний метод (колірний тон, мкм)	580–595	589	588	593
б)	візуальний метод	В межах допусків кольору паст, затверджених зразків			
2	Масова доля речовин розчинених у воді, %	0,3–0,8	0,5	0,5	0,6
3	рН водної суспензії	4,0–7,0	5,0	4,5	4,5
4	Диспергування за 30 хв., мкм	15,0–25,0	15,0	18,0	19,0
5	Маслоємність, г/100 г пігменту	30,0–60,0	40,0	43,0	48,0
6	Покривність, г/м ²	15,0–20,0	20,0	20,0	19,0
7	Гідрофільність, %	≤ 15	13,0	11,8	12,0
8	Питома поверхня, м ² /г	1,0–100,0	78,9	85,4	86,3
9	Константа фільтрування, м ³ /год	–	1,5	4,8	4,1

Наведені дані таблиці 4.1–4.2 вказують на те, що виготовлені залізооксидні пігменти, модифіковані полімерами, відповідають чинним стандартам якості. На підставі порівняльного аналізу фізико-хімічних

властивостей пігментів промислового та лабораторного зразку, можна зробити висновок про застосування отриманого порошку в тих самих галузях, в яких використовуються промислові аналоги, а саме в лакофарбовій, будівельній, паперовій і гумовій промисловості, для виробництва кераміки і художніх фарб. Дані висновки були підтверджені дослідженнями, проведеними в Держ НДІ «МІНДІП» м. Суми.

Таблиця 4.2 – Порівняльні характеристики фізико-хімічних властивостей чорного залізооксидного пігменту, модифікованого КФП

№	Властивості	Допустима норма	Зразок В-610	Зразок з КФП
1	Колір (візуальний метод)	Однорідний порошок чорного кольору		
2	рН водної суспензії	5,0–8,0	6,0	6,4
3	Диспергування за 30 хв., мкм	15,0–25,0	15,0	17,0
4	Маслоємність, г/100г пігменту	20,0–35,0	20,0	25,4
5	Покривність, г/м ²	≤ 20,0	15,0	21,0
6	Гідрофільність, %,	≤ 15,0	14,0	10,0
7	Константа фільтрування, м ³ /год	–	1,5	4,8

Про перспективність і оригінальність розробки свідчить дані дослідно-промислових та промислових випробувань при виготовленні залізовмісних пігментів на підприємстві ТОВ «Завод органічного синтезу» (м. Рубіжне).

4.1. Лакофарбова і будівельна промисловість

Добавки підвищують загальні властивості лакофарбової композиції, такі як адгезія, абразивність, плівкоутворення, естетичність, рівномірність, стабільність при зберіганні, міцність плівки та ін.

Наприклад:

- матеріали для непористих поверхонь зазвичай потребують промоторів адгезії, щоб забезпечити високу спорідненість до підкладки;
- добавки, стійкі до подряпин або ті, що перетворюють плівку на більш слизьку, можуть поліпшити стійкість до стирання;
- добавки, що згущують, застосовуються для підвищення в'язкості матеріалу, виробленого емульсійним способом. Більш висока в'язкість

лакофарбових матеріалів перешкоджає осіданню пігментів при зберіганні та забезпечує необхідну в'язкість при використанні;

- УФ–випромінювання, що поглинається хімічними групами у лакофарбовому матеріалі, може стати причиною руйнування покриття. Додатки УФ–абсорберів поглинають УФ–випромінювання і захищають покриття від руйнування.

В останні роки зносостійкі фарби з підвищеною хімістійкістю все частіше знаходять своє застосування у різних сферах діяльності. Така популярність пояснюється тим, що ці фарби ідеальні для покриттів, стійких до різноманітних механічних і транспортних впливів.

Основні призначення зносостійких фарб такі:

- фарбування бетонних підлог торгових і складських приміщень, гаражів, закритих парковок, ангарів, санвузлів, тобто тих приміщень, де необхідна довговічна підлога з високими експлуатаційними властивостями без якого-небудь додаткового догляду;

- фарбування не опалювальних і холодних приміщень – мостів, в'їздів на стоянку та інших ділянок відкритої місцевості.

Зносостійкі фарби мають ряд переваг:

- фарби для бетонних підлог можуть витримувати навантаження до 200 кг на один квадратний сантиметр, тобто вони, ефективно чинять опір зношуванню, при цьому не втрачаючи зовнішніх властивостей. Ця можливість передбачає деякі важливі особливості виробництва фарби для бетону, такі як сучасне обладнання і використання у складі фарби компонентів високої якості;

- фарби мають гідроізолюючі властивості; стійкі до впливу бензину, води, масел, миючих розчинів, атмосферних явищ, кислот і лугів;

- зносостійкі фарби утворюють після висихання гладку глянсову поверхню;

- можливість нанесення фарби при температурах нижче 0°C, а також, здатність до швидкого твердіння, тому такі фарби можна використовувати в будь-яку пору року, навіть взимку.

Крім цього, зносостійкі фарби представлені великою кількістю кольорних рішень [185].

Для дослідження зносостійких властивостей покриття на основі отриманих залізооксидних пігментів, модифікованих полімерами (КФП і МФП), використовували:

- лак марки ПФ–060Н;

- зразки жовтих залізооксидних пігментів, модифікованих полімерами в кількості 50% мас. (зразок 1); 30% мас. (зразок 2); 20% мас. (зразок 3); 10% мас. (зразок 4); 5% мас. (зразок 5) в перерахунку на суху масу;

– зразок промислового жовтого залізооксидного пігменту марки Ж–0 (зразок 6).

Зовнішній вигляд одержаної плівки лакофарбового матеріалу (ЛФМ) відрізняється однорідністю без розшаровування, зморшок і сторонніх включень. Дані досліджень зведені у табл. 4.3.

Таблиця 4.3 – Результати аналізу лакофарбового покриття

Зразок	Твердість плівки за маятниковим приладом ТМЛ (маятник А), ум. од.	Блиск плівки за фотоелектричним блискоміром, %
Зразок 1	0,33	4,00
Зразок 2	0,27	4,00
Зразок 3	0,22	4,00
Зразок 4	0,15	5,00
Зразок 5	0,11	5,00
Зразок 6	0,10	28,00

Представлені дані табл. 4.3 свідчать, що додавання модифікованих пігментів позитивно впливає на властивості отриманих плівок. Такі речовини підвищують твердість покриттів, що є важливою характеристикою експлуатаційних властивостей.

Проаналізувавши декоративні властивості покриття, а саме блиск, було встановлено, що лабораторні зразки мають матовість. Тобто залізооксидний пігмент, модифікований полімером може бути використаний для виготовлення матових покриттів без застосування спеціальних технологій. Спостерігається також підвищення такого показника пігментів як диспергованість.

Результати аналізу модифікованих зразків у виробництві лакофарбового матеріалу показали, що таке покриття має підвищену адгезію до поверхні, що є однією з основних характеристик промислових ЛФМ. (табл. 4.4).

Таблиця 4.4 – Результати аналізу адгезії лакофарбового матеріалу

Зразок	1	2	3	4	5	6
Бали	2**	1*	1*	2**	2**	2**

*1 бал – Межі надрізів повністю гладенькі, немає ознак відшаровування в жодному квадранті тра; **2 бали – Незначне відшаровування покриття у вигляді дрібних лусочок у місцях перетинання ліній тра. Порушення спостерігається не більш, ніж на 5 % поверхні тра.

Оскільки дрібнозернисті бетони є матеріалом для виробництва облицювальних, тротуарних плит, фігурних елементів мощення, бруківки, які в свою чергу використовують у роботах з благоустрою, виникає потреба надання бетону особливих декоративних властивостей. Найбільш простий і поширений спосіб – фарбування. Пігменти для бетону – це сухі фарбувальні порошки, вони повинні мати високу світло-, атмосферо- та лугостійкість.

Залізооксидні пігменти вводять в кількості 1–5% мас. від маси бетонної суміші, у залежності від їх покривності, густини, та інших властивостей.

Необхідну кількість пігменту, що вводиться у бетонну суміш, визначають бажаним кольором і економічною доцільністю (табл. 4.5). Збільшення кількості пігменту призводить до лінійного зростання інтенсивності забарвлення. Але при подальшому збільшенні концентрації настає момент, коли колір перестає змінюватися. Зміна його інтенсивності перестає вже не є істотною, таким чином, підвищення кількості пігменту, що використовується, стає з цього моменту економічно не вигідним.

Визначення діапазону насичення залежить і від бетону, однак у разі застосування пігментів, що виробляються у Чехії, які відрізняються високою фарбувальною здатністю, їх кількість не повинна перевищувати 5% від маси цементу. У разі використання пігментів з більш низькою фарбувальною здатністю – межа насичення досягається при додаванні значно більшої кількості пігменту, однак зростання кількості пігменту в бетоні більше 5% може призвести до надмірного підвищення дрібної фракції, збільшення водоспоживання бетонної суміші та погіршення технологічних властивостей бетону (зниження міцності, морозостійкості та ін).

Таблиця 4.5 – Орієнтовна кількість пігменту для введення у бетонну суміш

Колір	Кількість
Слабо пофарбований бетон, пастельний тон	1–2 кг/100 кг бетону
Фарбування середньої інтенсивності	3–4 кг/100 кг бетону
Інтенсивний колір	5–6 кг/100 кг бетону

Пігменти дозволяють отримувати широку гаму кольорів. Синтезовані пігменти пройшли апробацію у бетонних сумішах і можуть бути основною сировиною для надання бетонам відповідного кольору.

При тепловій обробці може відбуватися деяка зміна кольору пігменту, що необхідно враховувати при підборі складу. Тривалість прожарювання

дозволяє отримати колір від оранжевого до червоного у разі використання жовтого залізооксидного пігменту.

Використання модифікованих пігментів дало негативний результат, так як полімер здатний розкладатися при високих температурах і сприяти розтріскуванню виробу, що проходить термічне оброблення. Тому пігменти з такою термостійкістю не варто використовувати для виготовлення кольорового бетону. Але залізооксидні пігменти, одержані за новою технологією з використанням ВТР (розділ II монографії), показали позитивний результат. Високодисперсні порошки легко розподіляються у бетонній суміші і дають насичений колір виробу. А використання пігментів виготовлених з відходів промисловості є економічно доцільним.

4.2. Сільське господарство

Цікавою галуззю використання пігментних окисів металів є сільське господарство – одне з найбільш перспективних напрямів для розвитку економіки країни і світу. Україна традиційно спеціалізується на виробництві м'яса, м'ясопродуктів, молока, яєць та інших продуктів харчування. На сьогодні є актуальною проблема отримання екологічно чистих продуктів харчування. Однією з основних галузей агропромислового комплексу України є тваринництво. Тому вивчення процесів поліпшення стану тваринницького комплексу є дуже важливою та актуальною темою досліджень.

Активна селекція, вплив негативних факторів абіотичного (ксенобіотики, токсичні речовини, відхилення від технології утримання та годівлі) і біотичного (патогенна мікрофлора) походження, а також стресове навантаження призводять до значних втрат продукції репродуктивних господарств. Наприклад, втрати птахофабрик, обумовлені біотичними факторами, становлять 13–15% від сумарної кількості племінних яєць.

Спостерігаються порушення захисних властивостей біокерамічних шарів шкарлупи інкубаційних яєць. Це, у свою чергу, полегшує потрапляння до яєць патогенних мікроорганізмів, порушує газообмін і метаболізм ембріонів, що розвиваються, підвищує летальність і знижує рівень природньої резистентності молодяку. Патогенні мікроорганізми можуть впливати не тільки на птахів, але у подальшому і на людину, яка контактує з птицею або вживає в їжу м'ясо чи яйця. До вирішення цієї проблеми було застосовано комплексний підхід. Поєднавши досвід фахівців в галузі технології неорганічних речовин та фахівців в галузі сільського господарства було розроблене нове покриття для інкубаційних

яєць на основі хітозану з додаванням високодисперсного двоокису титану, що отримало назву «штучна кутикула» [186]. Інтерес щодо застосування двоокису титану зумовлений його високою хімічною стабільністю. Проте перспективу двоокису титану пов'язують з його високою фотокаталітичною здатністю, яка дозволяє реалізовувати низку фізико-хімічних процесів з утворенням нетоксичних продуктів.

Технологія «штучна кутикула» являє собою самовпорядковане полікомпонентне захисне покриття для відновлення бар'єрних властивостей біокерамічних структур шкарлупи і шкаралупних мембран, якому притаманні біоцидна (антибактеріальна та антивірусна) і біостимулююча дія стосовно ембріону, що розвивається. На поверхні яєць утворюється захисна газопроникна плівка завтовшки 0,5–5,0 мкм. У якості біоцидних речовин використовували ультра- і нанодисперсні частки металів та їх окисів.

Присутність у робочому розчині, котрий наносять на інкубаційні яйця у вигляді аерозолі, окисів титану призводить до повної зміни структури плівки – вона стає більш щільною, з меншою кількістю шпарин. Таким чином, введення до складу дезінфектанту мікродошок іонів металів дозволяє керувати морфологічними параметрами плівок (товщина, щільність, кількість та характер мікродефектів). Результати мікробіологічних досліджень показали, що використання двоокису титану дозволяє знизити кількість патогенної мікрофлори на поверхні яєць протягом інкубації.

Але приймаючи до уваги вартість та складність синтезу високодисперсних окисів титану, було проведено дослідження з використанням окисів заліза. У результаті були одержані позитивні результати, що дали поштовх до розробки дезінфікуючих сумішей [187].

Така суміш може бути використана для очищення питної води, систем питного і технічного водопостачання, стічних вод від речовин органічного походження, зокрема бактеріального і вірусного, у тваринницьких господарствах. Концентрат складається з:

- надоцтової кислоти (0,1–0,5% мас.);
- жовтого залізооксидного пігменту (1,0–4,0% мас.);
- спирту (0,05–2,0% мас) та води.

Перерахованим речовинам притаманні певні недоліки:

- іони заліза не є потужними біоцидними агентами за звичайних умов;
- надоцтова кислота досить летка і швидко піддається деструкції, що не виключає вторинної контамінації оброблених поверхонь;
- спирт етиловий має бактерицидні властивості, але не діє на мікобактерії туберкульозу, фіксує органічні забруднення, але не знищує їх.

В основу розробки покладена задача створення суміші (концентрату) з нетоксичних речовин з потужними біоцидними властивостями, яка має високу стабільність і проникну здатність крізь забруднення до патогенної мікрофлори і, за рахунок цього, значну ефективність та спрощення і здешевлення технології отримання концентрату дезінфікуючого засобу. Теоретичною підставою до створення композиції слугували сучасні напрями у дезінфектології, зокрема поєднання у одному препараті різних активних речовин з метою підсилення за синергетичними залежностями корисних властивостей (біоцидна активність) та інгібування (корозійна активність).

Наведений склад концентрату дезінфікуючої речовини розрахований на 1 літр води, концентрація речовин залежить від ступеня її забруднення і сприяє зниженню кількості патогенної мікрофлори у питній воді, системі питного і технічного водопостачання, стічних водах (табл. 4.6).

Виходячи з отриманих даних, можна зробити висновок, що дезінфектант-аналог відповідно досліді № 1 затримує зростання E.coli ATCC 25922 тільки на гладеньких поверхнях (скло, нержавіюча сталь). На шорстких поверхнях (цегла) E.coli продовжує зростати. Згідно результатів досліді №2 (розроблений дезінфектант), препарат через 10 хв. після оброблення повністю знешкоджує E.coli ATCC 25922 на всіх поверхнях досліджуваних тест-об'єктів. Після взяття змивів з оброблених дезінфектантом, у концентрації згідно з дослідом № 2, поверхонь через 40 хв., 1 год. та 10 днів після оброблення E.coli не виявлено.

Таблиця 4.6 – Ефективність концентрату дезінфікуючої речовини при незараженні поверхонь тест-об'єктів, інфікованих E.coli ATCC 25922

Назва тест-об'єкту	№ досліді	Експозиція			
		Через 10 хв.	Через 40 хв.	Через 60 хв.	Через 10 діб
Скло	1	–	+	+	+
	2	–	–	–	–
Нержавіюча сталь	1	–	+	+	+
	2	–	–	–	–
Цегла	1	+	+	+	+
	2	–	–	–	–

+ наявне зростання патогенної мікрофлори;

– зростання патогенної мікрофлори відсутнє

Дезінфікуюча суміш дозволяє знешкоджувати мікроорганізми навіть у найменших концентраціях розчину, тому дозволяє використовувати її для

дезінфекції питної води, систем питного і технічного водопостачання, стічних вод [188, 189].

Для підвищення бактерицидних властивостей суміші рекомендовано додати до неї нанорозмірні частки срібла. Авторами [190] запропонована перспективна технологія з використанням контактної нерівноважної низькотемпературної плазми. Діаметри часток, які одержують даним методом, варіюються у діапазоні від 7 до 60 нм.

Ця сфера використання окисів заліза є новою і перспективною, особливо в умовах нарощування потужностей сільського господарства країни і світу.

4.3. Косметична, харчова та фармацевтична промисловість

Окси і гідроокси заліза застосовують у харчовій і фармацевтичній промисловості в якості барвників у вигляді харчової добавки E172. У малих концентраціях залізо є корисним для організму, воно підвищує рівень гемоглобіну у крові, а його надлишок чинить шкідливий вплив на здоров'я людини. Допустиме добове споживання добавки E172 складає 0,5 мг/кг ваги, вона дозволена для застосування у харчовій промисловості в Україні, Росії та багатьох інших країнах світу.

У фармацевтичній промисловості гідроокси заліза використовують не лише для фарбування лікарських препаратів, але і у складі комплексів призначених для лікування дефіциту заліза у організмі (наприклад, гідрооксиду заліза (III) полімальтозний комплекс).

Жовті залізооксидні пігменти знайшли своє широке застосування у косметичній промисловості, це різноманітні засоби догляду за шкірою або декоративна косметика (автотасма, тональний крем, пудра, тіні, рум'яна, помада та ін.), що є гіпоалергенною. Жовті окиси заліза широко застосовують у виготовленні тональних основ та пудри, завдяки властивостям майже ідеально вирівнювати тон шкіри і не виділяться у макіяжі, а також регулювати вологість шкіри.

Мінеральна косметика не є новим продуктом і використовувалася ще у Стародавньому Єгипті. Вона, протягом дня, демонструвала відмінну стійкість завдяки високій силі зв'язків у окисах титану і заліза.

Застосування у косметичній промисловості знайшли також червоні, чорні і коричневі залізооксидні пігменти. Вчені з компанії Dermofiziolo dzhik S.R.L. (Італія) розробили косметику на основі магнітних окисів заліза. Окис заліза додають у безводний ліпогель. Ліпідна основа якого обрана завдяки тому, що у ній (у порівнянні з водними і емульсійними формами) відбувається ефективніше розподілення твердих

часток окису заліза, які до того ж не контактують з киснем під час зберігання. Отже гель довго зберігає свою стабільність і однорідність. Косметика може також містити компоненти органічного походження, що позитивно впливають на епідерміс і мають протизапальні, заспокійливі та зволожуючі властивості.

Маску, що містить окис заліза, рівномірно розподіляють по поверхні шкіри. При цьому мікромагнітні частки проникають всередину поверхневого шару відмерлих клітин шкіри, а також потових і сальних проток. Після нанесення маски на обличчя навколо нього формується магнітне поле, що надає тонізуючої дії на саму шкіру. Потім її видаляють за допомогою електромагніту, що повторює рельєф поверхні шкіри. За рахунок тяжіння магнітні частки і забруднюючі речовини видаляються з шкіри, очищаючи, таким чином, пори [191].

Для косметичної промисловості окис заліза одержують синтетичним шляхом, щоб уникнути наявності домішок важких металів. Шляхом змішування різних окисів заліза та інших мінеральних барвників (ультрамарину, окисів і гідроокисів хрому) можна одержати широку колірну палітру. Використання окисів заліза у косметиці є абсолютно безпечним, можуть використовуватися у всіх видах мінеральної косметики, є повноцінними заміниками штучних барвників, які одержують хімічним шляхом і можуть викликати подразнення шкіри та алергічні реакції.

Для виготовлення окисів заліза, що застосовують у якості складових косметичних засобів, харчових продуктів і фармацевтичних препаратів, необхідно підбирати режими і технології, які дозволяють уникнути утворення домішок, нецільових продуктів та побічних реакцій. Сировина для виготовлення таких окисів повинна відрізнятися особливою чистотою.

У розділі II монографії розглядались можливості осадження вискодисперсних жовтих залізооксидних пігментів шляхом термічного гідролізу, що є безреагентним способом одержання осадів яскравого кольору і чистого складу. Окиснення заліза(II) до заліза(III) переважно здійснюють киснем повітря. Але як відомо кисень обмежено розчиняється у воді, особливо якщо процес гідролізу здійснюють при температурі 50–100°C. Для ефективного його розподілення у реакційному об'ємі необхідна безперервне подавання та розпилення на дрібні пухирці, що не завжди є зручним та потребує певного додаткового обладнання. До цього ж повітря, що подається, може мати домішки. Автори [62] пропонують здійснювати окиснення пероксидом водню. Перехід сульфату заліза(II) у сульфат заліза (III) здійснюється наступним чином:



Але ця технологія теж має ряд недоліків, пов'язаних з агресивністю пероксиду водню і його здатністю розкладатися. У цьому випадку перспективно застосовувати плазмохімічно активовану воду. Яка знайшла своє застосування у різних технологічних процесах, навіть у медицині при знезараженні опікових ран шкіри. Тому є безпечною складовою для застосування у технології виготовлення косметичних окисів заліза.

Внаслідок оброблення води контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою відбуваються ланцюгові механізми розкладання і формування пероксидних та надпероксидних сполук [192]. Таким чином у розчині сульфату заліза(II) буде відбуватися реакція окиснення згідно рівняння (4.1), а у разі рівномірного розподілення пероксиду водню і нагрівання розчину буде випадати осад, що містить високодисперсні частки окису заліза.

Досліди показали, що високих ступенів вилучення продукту таким способом досягнути не можливо, тому пропонується фільтраційні води направляти до циклів виготовлення пігментів іншого призначення. У свою чергу пероксид водню каталітично розкладається на кисень і воду, тому фільтрат буде вільний від цієї речовини [193].

Авторами [190, 194] показана можливість синтезувати нанодисперсні частки золота та срібла, що дозволить підвищувати якість залізовмісних косметичних засобів, надаючи їм антибактеріальних властивостей та створення на їх основі омолоджуючої лінії косметики.

Науковцями кафедри технології неорганічних речовин та екології Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» розроблено новий технологічний процес виробництва залізооксидних пігментів, модифікованих полімерами, з відходів промисловості.

У технологію виробництва залізооксидних пігментів залучено відходи металургійних і машинобудівних підприємств у вигляді відпрацьованих травильних розчинів, що представляють собою кислі висококонцентровані залізовмісні розчини. Доведено доцільність використання відходів після травлення чорних металів сірчаною кислотою. При цьому можна забезпечити ступінь очищення відходів до 90%. Це може дещо звузити галузь застосування пігментів у зв'язку з домішок у відходах. Для

використання пігментів, наприклад, у косметичних засобах необхідно використовувати розчини сульфату заліза(II).

Досліджували можливість синтезу жовтих, червоних і чорних пігментів різного відтінку від пастельних до яскравих, методом осадження. Варіювання кольором можливе у разі зміни технологічних параметрів процесу і кількості модифікатора. У якості модифікатора застосовували карбамідоформальдегідний або меламіноформальдегідний полімер, параметри синтезу яких співпадають з параметрами синтезу пігментів. Встановлено, що солі заліза чинять каталітичну дію на процес поліконденсації карбаміду і формальдегіду, тому осадження карбамідоформальдегідного полімеру бажано проводити при рН близько 2 для зниження концентрації загального формальдегіду у розчині згідно значень гранично допустимих концентрацій (800 мг/дм³).

Обґрунтовано стадії синтезу пігментів, які включають обов'язкове застосування зародкоутворення на першій стадії процесу. Осадження затравних кристалів рекомендовано здійснювати шляхом безреагентного термічного гідролізу. Встановлено оптимальні параметри синтезу пігментних часток. Доведено, що у якості лужного агенту доцільно використовувати карбамід для «повільного» осадження, що дозволяє керувати процесом. Константа швидкості реакції гідролізу карбаміду у присутності солей заліза у разі залежності від температури описується рівнянням Арреніуса, що дало змогу розробити відповідні математичні моделі для описання кінетики утворення дисперсної фази.

Показано переваги одержання червоних залізооксидних пігментів шляхом прожарювання гетиту з постійним перемішуванням осаду для уникнення спікання і утворення агрегатів. Зміна температури процесу призводить до зміни кольору осаду від помаранчево-червоного до вишневого, але по мірі потемніння кольору підвищується дисперсність порошку, що теж необхідно враховувати при виготовленні пігментів. Одержання червоного залізооксидного пігменту модифікованого полімерами неможливе у зв'язку з розкладанням модифікатора вже при температурі 350°C.

Для синтезу якісного чорного залізооксидного пігменту, модифікованого карбамідоформальдегідними полімерами, необхідно проводити попереднє осадження полімеру у кислих залізовмісних розчинах з рН = 1,0–2,0.

Осади пігментів промивають хімічно очищеною водою до зникнення в промивних водах водорозчинних солей. Промивання здійснюють репульпацією з фільтруванням на барабанному вакуум-фільтрі.

Синтезовані продукти повністю відповідають вимогам діючих Державних стандартів. За співвідношення органічної і неорганічної складової 20:80 модифікований продукт має покращені пігментні характеристики у порівнянні з промисловими аналогами: маслоємність, гідрофільність, покривність, колірні характеристики, дисперсність, питома поверхня, швидкість фільтрування, диспергування. Також процес виготовлення пігментів є економічно ефективніший і екологічно безпечніший. Якщо технологічно необхідно збільшити кількість полімеру у зразках, тому доцільно здійснювати часткове механічне змішування модифікованих пігментів з попередньо синтезованими полімерами. У дослідях значну увагу приділено пошуку оптимальних параметрів синтезу вискодисперсних полімерів.

Розроблений технологічний процес одержання модифікованих пігментів включає також повне перероблення фільтрату у сульфат амонію, що є супутнім цільовим продуктом і застосовується у якості добрива. Промивні води можуть бути направлені на початок процесу, створюючи замкнену систему водопостачання. Впровадження технології в промисловість не вимагає використання приладів спеціальної конструкції або повного перенавчання персоналу. Реактор може бути встановлений на території металургійних або машинобудівних підприємств для зменшення витрат на транспортування сировини. Об'єм реактора варіюється у залежності від потужностей.

Одержані пігменти мають широку галузь використання: лакофарбова, будівельна, паперова і гумова промисловість, виготовлення кераміки, косметичних засобів і художніх фарб. Лакофарбові матеріали з додаванням модифікованих пігментів мають підвищену твердість і адгезію, що дозволяє віднести їх до категорії зносостійких. А також дає можливість виготовляти матові покриття, без застосування спеціальних технологій, і напівпрозорі декоративні покриття.

Показано можливість використання вискодисперсного гетиту у сільському господарстві у якості складових дезінфікуючих сумішей для усунення патогенної мікрофлори у дезінфекції питної води, систем питного і технічного водопостачання, стічних вод. Для підвищення бактерицидних властивостей суміші рекомендовано додавати до неї нанорозмірні частки срібла (7,9–60 нм) осаджені з використанням контактної нерівноважної низькотемпературної плазми.

Застосування контактної нерівноважної низькотемпературної плазми можливе і на стадії термічного гідролізу солей заліза, що дозволить використовувати отримані осади у косметичній, харчовій і фармацевтичній

промисловості, а поєднавши їх з наночастками золота та срібла, виготовляти антибактеріальну і антивікову косметику.

Отже запропонована технологія одержання пігментів є економічно- та екологічно доцільною і може знайти своє широке застосування у вітчизняній промисловості.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ермилов П.И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы: Учеб. пособие для вузов / П.И. Ермилов, Е.А. Индейкин, И.А. Толмачев. – Л.: Химия, 1987. – 200 с.
2. Беленький Е.Ф. Химия и технология пигментов. Изд. 4-е, пер. и доп. / Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин. – Л.: Госхимиздат, 1974. – 656 с.
3. Добавки для пигментных концентратов // Лакокрасочные материалы и их применение, 2002. – №2–3. – С.70–71.
4. Химическая энциклопедия (электронный ресурс) / Спосіб доступу: URL: <http://www.chemport.ru/data/chemipedia/>. – Пигменти.
5. Вальтаса – мир пигментов (электронный ресурс) / Спосіб доступу: URL: <http://www.valtasar.com.ua>. – Применение пигментов в лакокрасочной промышленности.
6. Фолкер Шнайдер. Железоокисные пигменты компании Lanxess / Фолкер Шнайдер // The Chemical Journal, 2009. – № 3. – С. 44–47.
7. Карсунский Л.Ф. Неорганические пигменты: Справ. / Л.Ф. Карсунский, Т.В. Калинская, С.Н. Степин. – Л.: Химия, 1992. – 236 с.
8. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с.
9. Брок Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / Т. Брок, М. Гротеклаус. – П.–М.: ООО «Пейнт-Медиа», 2004. – 548 с.
10. Голубов В.Н. Минералогия живописи / В.Н. Голубов // Природа, 1985. – № 9. – С. 48–54.
11. Смольянинов Н.А. Практическое руководство по минералогии / Н.А. Смольянинов. – М.: Недра, 1972. – 355 с.
12. Толстихина К.И. Связь цвета железоокисных и глинистых природных пигментов с их химическим составом / К.И. Толстихина // Труды института геологических наук, 1948. – № 89. – С. 150–154.
13. Клещев Д.Г. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах / Д.Г. Клещев, А.И. Шейкман, Р.Н. Плетнев. – Свердловск: УрО АН СССР, 1990. – 276 с.
14. Ермилов П.И. Диспергирование пигментов / П.И. Ермилов. – М.: Химия, 1971. – 260 с.
15. Ньюберг Н.Д. Курс цветоведения / Н.Д. Ньюберг. – М.–Л.: Государственное издательство легкой промышленности, 1932. – 191 с.

16. Розенфельд И.Л. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями / И.Л. Розенфельд, Ф.И. Рубинштейн, К.А. Жигалова. – М.: Химия, 1987. – 223 с.
17. Зоркий П.М. Симметрия молекул и кристаллических структур / П.М. Зоркий. – М.: издательство МГУ, 1986. – 232 с.
18. Браве О. Избранные научные труды / О. Браве. – М.: Наука, 1974. – 419 с.
19. Греков Ф.Ф. Кристаллохимия. Структурная кристаллография: Учебное пособие / Ф.Ф. Греков, Г.Б. Рябенко, Ю.П. Смирнов. – СПб.: издательство Политехнического университета, 2006. – 106 с.
20. Cornell R. M., Schwertmann U. The iron oxides. Wiley-VCHmVerlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, 2003. – 654 p.
21. Учебный материал (электронный ресурс) / Спосіб доступу: URL: <http://gendocs.ru>. – Лекции по аналитической химии.
22. Feng X., Harris R.A. Review of ceramic nanoparticle synthesis. Proc. 4th Conf. «Fine, ultrafine and nanoparticles 2001». – 14–17 october, 2001. – USA. – P. 75–90.
23. Карнаухова С.И. Состав и структура агрегатов первичных частиц в золях и гелях кремнезема / С.И. Карнаухова, Н.К. Иванов, М.С. Захаров // Коллоидный журнал, 1986. – Т. 48. – № 4. – С. 686–691.
24. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов / И.М. Вассерман. – Л.: Химия, 1980. – 208 с.
25. Фролов Ю.Г. Коллоидная химия: Учебник для вузов. изд. 3-е испр. / Ю.Г. Фролов– М: Альянс, 2004. – 464 с.
26. Теорія процесів виробництва неорганічних речовин : Навч. Посібник / І.М. Астрелін, А.К. Запольський, В.І. Супрунчук, Г.М. Прокоф'єва.; За ред. А.К. Запольського. – К.: Вища школа, 1992. – 399 с.
27. Кутепов А.М. Теоретические основы процессов химической технологии / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Высшая школа, 1990. – 520 с.
28. Liu Z. Preparation of ZnO porous thin films by sol-gel method using PEG template / Liu Z., Jin Z., Li W., Qiu J. // Materials Letters, 2005. – V. 59. – P. 3620–3625.
29. Нанометр. Нанотехнологическое сообщество (электронный ресурс) / Спосіб доступу: URL: <http://www.nanometer.ru/>. – Н. Воробьева, С. Беззубов, А. Ефимов, А. Курлов, А. Павленко, Е. Пустовгар, М. Шестаков. Почему золь–гель метод столь популярен?

30. Восель С.В. Устойчивость коллоидных растворов кремнезема в области больших пересыщений / С.В. Восель, П.А. Пуртов // Журнал Физической Химии, 2001. – т. 75. – № 11. – С. 1956–1962.
31. Фролов Ю.Г. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Ю.Г. Фролов, А.С. Гродский. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
32. Иванов-Шиц А.К. Материалы ионики твердого тела / А.К. Иванов-Шиц, Л.Н. Демьянец // Природа, 2003. – №12. – С. 35–43.
33. Елисеев А.А. Функциональные наноматериалы / А.А. Елисеев, А.В. Лукашин. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.
34. Максимов А.И. Основы золь-гель технологии нанокompозитов / А.И. Максимов, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, О.А. Шилова. – СПб.: ООО «Техномедиа», 2007. – 255 с.
35. Шабанова Н.А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 208 с.
36. Cheong K.Y. Electrical and optical studies of ZnO:Ga thin films fabricated via the sol–gel technique / K.Y. Cheong, N. Muti, S.R. Ramanan // Thin Solid Films, 2002. – V. 410. – P. 142–146.
37. Li Y. Effect of aging time of ZnO sol on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel method / Li Y., Xu L., Li X., Shen X., Wang A. // Applied Surface Science, 2010. – V. 256. – P. 4543–4547.
38. Raoufi D. The effect of heat treatment on the physical properties of sol-gel derived ZnO thin films / Raoufi D., Raoufi T. // Applied Surface Science, 2009. – V. 255. – P. 5812–5817.
39. Сергеев Г.Б. Нанохимия / Г.Б. Сергеев. – М.: Издательство МГУ, 2007. – 336 с.
40. Sahal M. Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films deposited by sol–gel method / Sahal M., Hartiti B., Ridah A., Mollar M., Mari B. // Microelectronics Journal, 2008. – V. 39. – P. 1425–1428.
41. Trinchì A. Investigation of sol–gel prepared Ga–Zn oxide thin films for oxygen gas sensing / Trinchì A., Li Y.X., Włodarski W., Kaciulis S., Pandolfi L., Russo S.P., Duplessis J., Viticoli S. // Sensors and Actuators, 2003. – V. 108. – P. 263–270.
42. Znaidi L. Sol-gel deposited ZnO thin films: A review / L. Znaidi // Materials Science and Engineering, 2010. – V. 174. – P. 18–30.
43. Akpan U.G. The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts / U.G. Akpan, B.H. Hameed // Applied Catalysis A: General, 2010. – V. 375. – P. 1–11.

44. Wang D. The microstructure and photoluminescence of Cu-doped ZnO nanocrystal thin films prepared by sol-gel method / Wang D., Zhou J., Liu G. // *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. – V. 487. – P. 545–549.
45. Chen W. Influence of doping concentration on the properties of ZnO: Mn thin films by sol-gel method / Chen W., Wang J., Wang M., // *Vacuum*, 2007. – V. 81. – P. 894–898.
46. Caglar M. Influence of dopant concentration on the optical properties of ZnO: In films by sol-gel method / Caglar M., Ilcan S., Caglar Y. // *Thin Solid Films*, 2009. – V. 517. – P. 5023–5028.
47. Wang D. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection / Wang D., Bierwagen G.P. // *Progress in Organic Coatings*, 2009. – V. 64. – P. 327–338.
48. Reisfeld R. Innovative materials based on sol-gel technology / Reisfeld R., Saraidarov T. // *Optical Materials*, 2006. – V. 28. – P. 64–70.
49. Xu Z.-Q. Ultraviolet photoconductive detector based on Al doped ZnO films prepared by sol-gel method / Xu Z.-Q., Deng H., Xie J., Li Y., Zu X.-T. // *Applied Surface Science*, 2006. – V. 253. – P. 476–479.
50. Polikonta. Сататьи-разработки-исследования (електронний ресурс) / Спосіб доступу: URL: <http://www.polikonta.com/>. – Металлические пигменты.
51. Патент 4909944 США С 02 F 157. Removal of metal ions from aqueous solution / Paul J. Jackson, Emmanuel Delhaize, Nigel J. Robinson, Clifford J. Unkefer, Clement Furlong. – № 423111, заявл. 26.08.1988, опубл. 20.03.1990.
52. Патент 69999А Україна. МКИ С 09 С 1/24. Отримання жовтого залізооксидного пігменту / А.І. Хаконов, О.М. Колодій, В.Е. Дмитрієв, В.В. Калмиков, Д.О. Нікулін, Т.В. Карпенко, В.П. Новобранець, І.П. Воробйова, В.Г. Заречений, С.В. Вакал. – №20031212009; заявл. 22.12.2003; опубл. 15.09.2004.
53. Патент 45284 Україна. МПК⁶ С 01 G 49/04. Спосіб одержання жовтого залізооксидного пігменту / Є.В. Лапін, М.Д. Степаненко, М.О. Трофименко, О.М. Кій, В.Т. Прохоренко, В.М. Волков, О.М. Карпенко. – №2001117590; заявл. 07.11.2001; опубл. 15.03.2002.
54. Патент 94007848 Россия. МПК С 09 С 001/24. Способ получения железоокисного пигмента / А.А. Бубнов, Н.А. Леонтьева. – №2061009; заявл. 05.03.94; опубл. 27.05.06.
55. Патент 33393 Україна. МПК⁶ С 09 С 1/24. Спосіб отримання гідрооксидів феруму / М.М. Кисельов, О.В. Лось, А.С. Неверов. – №99020920; заявл. 17.02.1999; опубл. 15.02.2001.

56. Патент 5139767 США, МКИ⁵ С 01 G 49/06. Метод производства гетита / Matsunaga M., Morita K.J., Fukuda N., Mitsui Toatsu Chemical, Inc. – №635426; заявл. 04.01.1991; опублик. 18.08.1992.
57. Патент 1182234 ЕПВ. МПК⁷ С 09 С 1/62. Silica and iron oxide based pigments and method for the production thereof / Itaca, innovations Technical Applicators a ceramics Avanzdas, S.A. Bagan Vargas Visente, Basco Fuentes Antonio, Negre Medall Francisco, Beltron Porcar Visente, Cervantes Rodrigues Benito. – №99906266; заявл. 10.03.1999; опублик. 27.02.2002.
58. Патент 97107269 Россия. МПК С 09 С 001/24. Способ получения железоокисного пигмента / Г.Р. Котельников, Е.Г. Степанов, А.В. Кужин, Б.А. Сараев, Е.А. Индейкин, П.И. Кутузов, В.И. Вижняев, Р.Х. Рахимов – №2117019; заявл. 30.04.1997; опублик. 10.08.1998.
59. Лопатто Ю.С. Новый метод приготовления однородных ферромагнитных порошков высокой степени дисперсности / Ю.С. Лопатто // Журнал неорганической химии, 1959. – т. 32. – № 12. – С. 2796–1810.
60. Епихин А.В. Получение магнитных железоокисных порошков из отработанного железного катализатора синтеза аммиака. Сообщение 1 / А.В. Епихин, И.О. Крылов, М.Р. Кисельов // Журнал неорганической химии, 1995. – т. 68. – № 2. – С. 1427–1432.
61. Епихин А.В. Получение магнитных железоокисных порошков из отработанного железного катализатора синтеза аммиака. Сообщение 2 / А.В. Епихин, М.Р. Кисельов, Л.Д. Кузнецов // Журнал неорганической химии, 1996. – т. 69. – № 9. – С. 1518–1524.
62. Патент 2019524 Россия, С 02 F 1/64. Способ обработки кислых железосодержащих сточных вод / Б.Н. Зюльков, В.М. Хорошкин. – №5007009/26; заявл. 01.07.1991; опублик. 15.09.1994.
63. Патент 2073695 Россия, С 09 С 1/24. Способ переработки золы тепловых станций с получением железосодержащего пигментного наполнителя / Л.Г. Герасимова, А.И. Николаев, Л.А. Сафонова, Н.М. Жданова, Е.П. Ветрова. – №94015581/26; заявл. 27.04.1997; опублик. 20.02.1997.
64. Clarsan S. F. Reinforcement of poly (methylphenylsiloxane) elastomers by the insitu precipitation of silica and titania / S.F. Clarsan, D.W. McCarthy, S.E. Mark // 197th ACS Nat. Meet., Dallas, Tex., Apr. 9–14. 1989: Abstr. Pap. – [Washington (D.S.)]; 1989. – № 123. – Р. 875.
65. Все о красках (электронный ресурс) / Спосіб доступу: URL: <http://vseokraskah.net/pigmenty/>. – Методы синтеза пигментов.

66. Брауновское движение. А.Эйнштейн, М. Смолуховский. Сб. ст. [пер. с нем. и франц.]. – М.–Л.: ОНТИ, 1936. – 608 с.
67. Леви П. Стохастические процессы и броуновское движение, пер. с франц. / П. Леви. – М.: Наука, «Физматлит», 1972. – 376 с.
68. Кикоин А.К. Молекулярная физика / А.К. Кикоин, И.К. Кикоин. – М.: Наука, 1967. – 480 с.
69. Кошкин Н.И. Справочник по элементарной физике / Н.И. Кошкин, М.Г. Ширкевич. – М.: Наука, 1980. – 208 с.
70. Физико-технический факультет (электронный ресурс) / Спосіб доступу: URL: http://ftf.tsu.ru/books/prob_phys.rar/. – Фазовые переходы термодинамическая теория образования новой фазы при фазовых переходах первого рода.
71. Кайзер Дж. Статистическая термодинамика неравновесных процессов: пер. с англ. / Дж. Кайзер– М.: Мир, 1990. – 608 с.
72. Ландау Л.Д. Теоретическая физика. Т.5. Статистическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1964. – 264 с.
73. Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.10. Физическая кинетика / Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. – М.: Наука, 1979. – 528 с.
74. Химик (электронный ресурс) / Спосіб доступу: URL: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1562.html>. – Зарождение новой фазы.
75. Батлер Дж.Н. Ионные равновесия // Пер. с англ. под ред. А.А. Пендина. – Л.: Химия, 1973. – 448 с.
76. Хирс Д. Испарение и конденсация / Д. Хирс, Г. Паунд. – М.: Металлургия, 1966. – 196 с.
77. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости / Я.И. Френкель. – Л.: Наука, 1975. – 592 с.
78. Лифшиц Е.М. Физическая кинетика / Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. – М.: Наука, 1979. – 528 с.
79. Скрипов В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденной жидкости / В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – М.: Наука, 1984. – 231 с.
80. Хартли Ф. Равновесие в растворах / Ф. Хартли, К. Бёргес, Р. Оллок. – М.: Мир, 1983. – 360 с.
81. Романовский Б.В. Основы химической кинетики: учебник / Б.В. Романовский. – М.: Экзамен, 2006. – 415 с.
82. Глинка Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. – Л.: Химия, 1986. – 728 с.
83. Еремин В.В. Задачи по физической химии. В 2-х частях / В.В. Еремин, С.И. Каргов, Н.Е. Кузьменко. – М.: МГУ, 1999. – 479 с.
84. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом / Ю.Я. Фиалков. – Л.: Химия, 1990. – 283 с.

85. Попов В.В. Образование дисперсных систем оксидов, оксигидроксидов, и гидроксидов элементов / В.В. Попов // Обзор инф. Сер. Актуальные вопросы химической науки и охраны окружающей среды. Общеотраслевые вопросы. – М.: НИИТЭХИМ, 1991. – Вып. 7 (309). – 79 с.
86. Горловский И.А. Лабораторный практикум по пигментам и пигментированным лакокрасочным материалам: Уч. пособ. для вузов. / И.А. Горловский, Е.А. Индейкин, И.А. Толмачев. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
87. Фомичева Т.Н. Лабораторные работы по химии и технологии пигментов / Т.Н. Фомичева, Е.И. Стратонова. – М.: Московский химико-технологический институт им. Д. Менделеева, 1981. – 48 с.
88. Мельников Б.И. Исследование кинетики поликонденсации кремниевых кислот в процессе сернокислотного метода осаждения высокодисперсного диоксида кремния / Б.И. Мельников, М.О. Савченко, В.М. Набивач // Вопр. химии и хим. Технологи, 2008. – № 4. – С.129–134.
89. Чалый В.П. Гидроокиси металлов / В.П. Чалый. – К.: Наукова думка, 1972. – 234 с.
90. Сафронова И.Н. Золь-концентрационный эффект в дисперсиях железоокисных пигментов / И.Н. Сафронова, Е.А. Индейкин, В.И. Кузьмичев, Ю.В. Филиппова // Лакокрасочные материалы и их применение, 2000. – №9. – С. 10–31.
91. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений: Учебное пособие для студентов химических и химико-технологических специализированных вузов / Ю.Н. Кукушкин. – М.: Высшая школа, 1985. – 455 с.
92. Грановский И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Грановский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. – К.: Наукова думка, 1987. – 830 с.
93. Запольский А.К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды / А.К. Запольский, А.А. Баран. – К.: Наукова думка, 1987. – 245 с.
94. Рыжак И.А. Изучение генезиса гидроокиси и окиси трехвалентного железа / И.А. Рыжак, О.П. Криворучко, Р.Я. Буянов, Л.М. Кефели, А.А. Останькович // Кинетика и катализ, 1969. – т. 10. – №2. – С. 377–385.
95. Фролова С.И. Очистка техногенных сточных вод оксигидроксидами железа / С.И. Фролова, Г.А. Козлова, Н.Б. Ходяшев // Весник Пермского университета, 2011. – Вып. 2(2). – С. 60–88.

96. Продукция компании Литос–Киев (электронный ресурс) / Спосіб доступу: URL: <http://budewell.com.ua/pigmenty-dlya-betona/>. – Bayferrox – мировой лидер среди неорганических пигментов.
97. Пейнт Медиа (электронный ресурс) / Спосіб доступу: URL: <http://www.lakikraski.info/news/2304.html/>. – Украинские производители ЛКМ сократили потребление железокисных пигментов в 1,5 раза.
98. Color Mix Україна (электронный ресурс) / Спосіб доступу: URL: <http://colormix-ukraine.com/pertinacia-scriptorem-proinc/>. – Мировой рынок пигментов в 2011 г.
99. Строительное интернет издание (электронный ресурс) / Спосіб доступу: URL: <http://news.bau.ua/20110713/mirovoj-rynok-pigmentov-dostignet/>. – Мировой рынок пигментов достигнет прибыли 45 млрд. долларов в 2018 году.
100. Патент 69999А Україна. МКИ С 09 С 1/24. Отримання жовтого залізоокисного пігменту / А.І. Хаконов, О.М. Колодій, В.Е. Дмитрієв, В.В. Калмиков, Д.О. Нікулін, Т.В. Карпенко, В.П. Новобранець, І.П. Воробйова, В.Г. Заречений, С.В. Вакал. – № 20031212009, заявл. 22.12.2003, опубл. 15.09.2004.
101. Патент 45284 Україна. МПК⁶ С 01 G 49/04. Спосіб одержання жовтого залізоокисного пігменту / Є.В. Лапін, М.Д. Степаненко, М.О. Трофименко, О.М. Кій, В.Т. Прохоренко, В.М. Волков, О.М. Карпенко. – № 2001117590; Заявл. 07.11.2001; Опубл. 15.03.2002. Укр.
102. Бубнов А.А. Технология переработки токсичных отвальных шламов г. Карабаша / А.А. Бубнов, А.И. Вейс, М.Д. Дзугаев, Е.О. Шрам // Труды 4-й Всероссийской научно-практической конференции «Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности». 16–18 июня 1999, СПб.: Изд-во БГТУ, 1999. – Т. 2. – С. 83–89.
103. Инновации бизнесу (электронный ресурс) / Спосіб доступу: URL: <http://www.ideasandmoney.ru>. – Высокодоходная природоохранная технология переработки токсичных отвальных шламов.
104. Крылов И.О. Получение порошков магнитных пигментов из железосодержащих твёрдых отходов металлургической и машиностроительной промышленности / И.О. Крылов, А.Н. Епихин, М.Р. Киселёв, А.И. Михайличенко, А.В. Крылова // Химическое и нефтяное машиностроение, 1995. – № 1. – С. 21–23.
105. Рискин И.В. Основные соединения железа, полученные при восстановлении нитробензола металлическим железом. Влияние

- отдельных факторов на состав и цвет осадка / И.В. Рискин, Т.В. Великославинская // ЖНХ, 1964. – т. 19. – №3. – С. 271–278.
106. Рискин И.В. Основные соединения железа, полученные при восстановлении нитробензола металлическим железом. Светло-желтый гидрат окиси железа, способы его получения и технические свойства / И.В. Рискин, Т.В. Великославинская // ЖНХ, 1964. – т. 19. – №3. – С. 262–270.
107. Беленький Е.Ф. Химия и технология пигментов. Изд. 3-е, пер. и доп. / Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин. – Л.: Госхимиздат, 1960. – 756 с.
108. Степанова Г. В. Технология ультрадисперсных магнитных оксидов железа. Разработка технологии гамма оксида железа / Г.В. Степанова, Е.Ф. Левина, А.И. Горбунов // Химическая промышленность, 2004. – № 10. – С. 10–16.
109. Пешехонова Л.А. О влиянии скорости синтеза на свойства желтого железоокисного пигмента / Л.А. Пешехонова, М.И. Брагина // ЖПХ, 1970. – №9. – С. 1949–1955.
110. Мельников Б.И. Изучение условий совместного осаждения гидроксидов металлов с мочевиноформальдегидными полимерами / Б.И. Мельников, О.А. Перехрест, Д.В. Демидов, С.Л. Мачула // Химическая промышленность Украины, 2000. – № 3. – С. 80–83.
111. Евтушенко А.А. Извлечение тяжелых металлов из сточных вод гальванических производств с продуктами конденсации мочевины и формальдегида / А.А. Евтушенко, Б.И. Мельников, О.А. Перехрест // Вопросы химии и химической технологии, 1998. – № 2. – С. 54–56.
112. Мельников Б.И. Кинетические параметры соосаждения оксидов металлов из водных растворов с продуктами конденсации мочевины и формальдегида / Б.И. Мельников // Вопросы химии и химической технологии, 1998. – № 2. – С. 35–38.
113. Евтушенко А.А. Извлечение ионов цинка из растворов при помощи мочевиноформальдегидных олигомеров и перспективы дальнейшей утилизации полученных полупродуктов / А.А. Евтушенко, Б.И. Мельников, О.А. Перехрест, В.И. Овчаров, О.В. Охтина // Интегрированные технологии и энергосбережение, 2002. – № 1. – С. 67–73.
114. Мельников Б.И. Извлечение и утилизация тяжелых и цветных металлов из сточных вод промышленных предприятий / Б.И. Мельников // Химическая промышленность Украины, 1999. – № 4. – С. 15–19.

115. Мельников Б.И. Исследование возможности модифицирования диоксида кремния карбамидоформальдегидными олигомерами / Б.И. Мельников, М.О. Савченко, В.А. Шувалов // Вопросы химии и химической технологии, 2006. – № 1. – С. 57–63.
116. Патент 2188211 Россия, МПК⁷ C08G12/12. Способ получения карбамидоформальдегидной смолы / В.П. Герасименко, Л.А. Соболев, К.З. Гумаргалиева, А.Г. Соловьев, О.Ф. Полищук; Заявл. 27.11.2000; Опубл. 27.08.2002. Рус.
117. Евтушенко А.А. Исследование способов утилизации продуктов очистки сточных вод метизных производств / А.А. Евтушенко, Б.И. Мельников, О.А. Перехрест // Вопросы химии и химической технологии, 1998. – № 1. – С. 55–56.
118. Чудненко К.В. Теория и программное обеспечение метода минимизации термодинамических потенциалов для решения геометрических задач. Дисс. докт. геол.-мин. Наук Иркутск: ИрГТУ, 2007. – 385 с.
119. Распопов Ю.Г. Влияние структуры затравочных кристаллов на рост гетита и гематита / Ю.Г. Распопов, А.И. Шейкман, А.А. Бубнов, Н.Г. Краснобай, Б.Е. Шенкер // Изв. АН СРСР. Сер. Неорган. матер, 1983. – № 2. – С. 299–301.
120. Попов В.В. Механизм окисления соединений железа(II). Синтез оксигидроксидов железа(III) / В.В. Попов, Е.Ф. Левина, А.И. Горбунов, В.В. Щербинин // Обзор. инф. Сер. Элементорганические соединения и их применение. – М.: НИИТЭХИМ, 1989. – 38 с.
121. Пешехонова Л.А. О влиянии скорости синтеза на свойства желтого железистоокисного пигмента / Л.А. Пешехонова, М.И. Брагина // ЖПХ, 1970. – № 9. – С. 1949–1955.
122. Василенко И.А. Исследование условий образования золя гидроксида железа(III) в буферных растворах сульфата железа(II) / И.А. Василенко, Б.И. Мельников, О.И. Поляничков // Вопросы химии и химической технологии, 2010. – №2. – С. 93–98.
123. Горловский И.А. Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов / И.А. Горловский, А.М. Бочарова, В.Д. Суворова. – Л.: Химия, 1978. – 224 с.
124. Василенко І.А. Дослідження стадії одержання затравних кристалів жовтого залізоокисного пігменту. / І.А. Василенко // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки), 2012. – № 1 (18). – С. 185–189.

125. Мельников Б.І. Дослідження кінетики гомогенного гідролізу сульфату заліза(II) за наявності карбаміду / Б.І. Мельников, І.А. Василенко, І.М. Астрелін // Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут», 2008. – № 3. – С. 130–134.
126. Кондратов С.А. Химическое модифицирование полиметилена мочевины. Дис. доктора хим. наук: 02.00.06. – К., 2002. – 315 с.
127. Практикум по физической химии. Учб. пособие для вузов. Изд. 3-е, перераб. и доп. / Под ред. С.В. Горбачова. – М.: Высшая школа, 1974. – 345 с.
128. Смотраев Р.В. Исследование кинетики реакции совместного гидролиза солей алюминия с карбамидом / Р.В. Смотраев, Б.И. Мельников, Е.В. Землянухина, Н.П. Макаrenchенко // Вопросы химии и химической технологии, 2004. – №2. – С. 78–80.
129. Быченкова Е.В. Способ переработки отработанного катализатора ГИАП–10 / Е.В. Быченкова, А.Н. Окишев, И.А. Чорная, Н.А. Голубева // Материали 4-й Украинской научно-технической конференции по катализу. Минск, 2004. – С. 154–156.
130. Патент 39672 Україна, МПК⁵ С 01 G 25/00 G 25/02. Спосіб одержання порошку діоксиду цирконію // Б.І. Мельников, Р.В. Смотраєв; Український державний хіміко-технологічний університет. – №2000127112; Заявл. 11.12.2000; Опубл. 15.06.2001. – Бюл. №5.
131. Мельников Б.И. Методы управляемого синтеза нанодисперсных неорганических веществ и материалов химическим осаждением из растворов / Б.И. Мельников // III Українська науково-технічна конференція з технології неорганічних речовин «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин». – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2006. – С. 122.
132. Справочник азотчика. – М: Химия, 1986. – 512 с.
133. Технический анализ и контроль в производстве неорганических веществ // Под ред. В.М. Торочешникова. – М.: Высшая школа, 1976. – 344 с.
134. Мельников Б.И. Математическое моделирование и сравнительный анализ кинетики образования твердой фазы за гомогенном и гетерогенном химическом осаждении оксигидроксидов железа из железосодержащих растворов / Б.И. Мельников, И.А. Василенко, С.А. Куманев // Вісник Національного технічного університету «ХПИ», 2009. – №24. – С. 38–46.

135. Авторське право на твір №54135 Україна. Комп'ютерна програма «Модель розрахунку процесу утворення твердої фази» / І.А. Василенко, С.О. Куманьов, В.Д. Чіванов, О.Г. Бордунова. – зареєстроване 18.03.2014.
136. Васильков Ю.В. Компьютерные технологии вычислений в математическом моделировании / Ю.В. Васильков, Н.Н. Василькова – М.: Финансы и статистика, 2004. – 255 с.
137. Смотраев Р.В. Исследование процесса отмывки оксигидроксида железа от хлорид-ионов / Р.В. Смотраев, И.А. Василенко, Б.И. Мельников, О.В. Кожура // Вопросы химии и химической технологии, 2006. – №6. – С. 93–96.
138. Абузарова К.Р. Знезалізнення води. / К.Р. Абузарова, С.П. Бикова, О.М. Курчуганова // Хімія та сучасні технології: VI Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених, 24–26 квітня 2013 р.: тези доп. – Дніпропетровськ. – С. 50–51.
139. Физическая энциклопедия / под редакцией А.М. Прохорова. – М.: Большая российская энциклопедия, 1994. – 701 с.
140. Мейсон Т. и др. Химия и ультразвук / Пер. с англ. Л.И. Кирковского; Под ред. А.С. Козьмина. М.: Мир, 1993. – 190 с.
141. Иванов В.К. Синтез оксида железа (III) с контролируемой фрактальной размерностью поверхности / В.К. Иванов, А.Н. Баранов, Н.Н. Олейников, Ю.Д. Третьяков // Журнал неорганической химии, 2002. – №12. – С. 1925–1929.
142. Денисенко Є.П. Дисперсные кристаллические порошки. Анализ научно-технической литературы / Є.П. Денисенко, О.П. Кулик, Т.В. Еремина // Порошковая металлургия, 1983. – №4. – С. 4–8.
143. Копкова Е.К. Получение высокочистого оксида железа из техногенного сырья методом жидкостной экстракции / Е.К. Копкова, Л.И. Сорокин // Химическая технология, 2001. – №11. – С. 20–26.
144. Ключкина Л.В. Сточные воды и их очистка / Л.В. Ключкина, М.М. Перистый // Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів: Збірник доповідей V Міжнародної наукової конференції аспірантів та студентів. – Т.1. – Донецьк: ДонНТУ, 2006. – С. 102.
145. Вайнштейн И.А. Очистка и использование сточных вод травильных отделений / И.А. Вайнштейн. – М.: Металлургия, 1986. – 202 с.
146. Патент 1490086 Россия С 01 G 49/06, С01 В 17/90. Способ переработки отработанных травильных растворов / И.А.

- Вайнштейн, Л.Д. Кленишева, А.Б. Задорожная, Л.Г. Чалый. – № 240822/23–26, опубл. 05.05.87.
147. Очистка водного и воздушного бассейна на предприятиях черной металлургии / МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1979. – № 8. – 108 с.
148. Левин Г.М. Защита водоемов от загрязнений сточными водами предприятий черной металлургии / Г.М. Левин, Г.С. Пантелют, И.А. Вайнштейн, И.М. Супрун. – М.: Металлургия, 1978. – 216 с.
149. Вайнштейн И.А. Куденко Г.А., Майстренко Г.С. Известия вузов Черная металлургия, 1981. – № 10 (894). – с. 30–38.
150. Патент 2110488 RU, C02F1/64. Способ утилизации кислых железосодержащих растворов / Н.Г. Рослякова, Б.П. Конорев. – №96112022/25; заявл. 17.06.96; опубл. 10.05.98.
151. Деклараційний патент на винахід №102154 України, МПК⁷ C02F1/64, C01G49/02, C09C1/22, C09C1/24. Спосіб утилізації кислих залізовмісних розчинів / І.А. Василенко, С.О. Куманьов. – № 201112825; Заявл. 01.11.2011 Опубл. 10.06.2013. – Бюл. №11.
152. Патент 2047631 RU, МПК 6 C09C1/24. Способ получения железоокисных пигментов / И.Н. Калиниченко, В.И. Соколов, Е.А. Никоненко, М.П. Колесникова, А.И. Пуртов. – №5066459/26; заявл. 17.08.92; опубл. 10.11.95.
153. Патент 2061008 RU, МПК C09C01/24. Способ получения красного железокальциевого пигмента / А.М. Завьялов, Т.В. Солодовникова, В.А. Долганов. – № 93008224/26; Заявл. 12.02.93; Опубл. 27.05.96.
154. Василенко И.А. Получение красного железоокисного пигмента на основе отработанных травильных растворов / И.А. Василенко // Международный научный журнал «Путь Науки», 2015. – № 1(11). – С. 30–32.
155. Деклараційний патент на корисну модель №98765 України, МПК⁷ C09C1/22. Спосіб одержання червоного залізоокисного пігменту / Василенко І.А., Неткал Н.В., Ковтунік І.В. – № 201411378; Заявл. 20.10.2014 Опубл. 12.05.2015. Бюл. №9.
156. Вирпша З., Бжезинський Я. Аминопласты / З. Вирпша, Я. Бжезинський. – М.: Химия, 1973. – 344 с.
157. Полимерные смеси. Том 1: Систематика / Под ред. Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла: Пер. с англ. / Под ред. В.Н. Кулезнева. – СПб.: Научные основы и технология, 2009. – 618 с.
158. Баженов С.Л. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технологии / С.Л. Баженов, А.А. Берлин, А.А. Кульков, В.Г. Ошмян. – М.: Изд-во Интеллект, 2009. – 352 с.

159. Эшворт М.Р.Ф. Титриметрические методы анализа органических соединений. Методы косвенного титрования: Пер. с англ. / М.Р.Ф. Эшворт. – М.: Химия, 1972. – кн. 1,2. – 1066 с.
160. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. Изд. 2-е. Учеб. пособие для хим.-технологич. Вузов / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре – М.: Высшая школа, 1969. – 432 с.
161. Мельников Б.И. Определение кинетических закономерностей взаимодействия карбамида с формальдегидом в присутствии хлорида железа (III) в кислой среде / Б.И. Мельников, И.А. Василенко, Ю.Ю. Касяненко // Вопросы химии и химической технологии, 2008. – №6. – С. 124–129.
162. Казицина Л.А. Применение УФ-, ИК-, и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицина, Н.Б. Куплетская – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.
163. Коршак В.В. Неравновесная поликонденсация / В.В. Коршак, С.В. Виноградова – М.: Наука, 1968. – 444 с.
164. Василенко І.А. Дослідження продуктів взаємодії карбаміду з формальдегідом у присутності солей заліза методом ІЧ-спектроскопії / І.А. Василенко, Б.І. Мельников, К.О. Герасименко // Вопросы химии и химической технологии, 2009. – №3. – С. 146–148.
165. Василенко І.А. Дослідження процесу поліконденсації карбаміду та формальдегіду у відпрацьованих травильних розчинах / І.А. Василенко // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки), 2012. – № 1 (18). – С. 190–194.
166. Василенко І.А. Исследование условий соосаждения оксигидроксида железа (III) с карбамидоформальдегидными полимерами / И.А. Василенко, Б.И. Мельников // Вопросы химии и химической технологии, 2010. – №1. – С. 119–123.
167. Деклараційний патент на винахід № 91164 України, МПК⁷ C09C1/22, C09C1/24. Спосіб одержання залізооксидного пігменту / Б.І. Мельников, І.А. Василенко, С.В. Вакал, О.Є. Золотарьов. – № 200907856; Заявл. 27.07.2009 Опубл. 26.06.2010. Бюл. №12.
168. Деклараційний патент на винахід №100805 України, МПК⁷ C09C1/22, C09C1/24, C01G45/02. Спосіб одержання жовтого залізооксидного пігменту / І.А. Василенко, С.О. Куманьов. – № 201112265; Заявл. 19.10.2011 Опубл. 25.01.2013. Бюл. №2.
169. Деклараційний патент на корисну модель №99719України, МПК⁷ C09C1/22, C09C1/24. Спосіб одержання залізооксидного пігменту /

- Василенко І.А., Неткал Н.В., Ковтунік І.В. – № 201411409; Заявл. 20.10.2014 Опубл. 25.06.2015. Бюл. №12.
170. Берлин А.А. Кинетика полимеризационных процессов / А.А. Берлин, С.А. Вольфсон, Н.С. Ениколопан М.: Химия, 1978 – 320 с.
171. Василенко І.А. Дослідження умов одержання жовтого залізоокисного пігменту, модифікованого мелаїноформальдегідними полімерами / І.А. Василенко, С.О. Якимчук // Вопросы химии и химической технологии, 2012. – №4. – С. 126–129.
172. Василенко І.А. Співосадження неорганічних пігментів з полімерами / І.А.Василенко // Інноваційний потенціал світової науки ХХІ сторіччя: Міжнародна науково-практична конференція, 25 лютого 2015 р.: тези. доп. – Запоріжжя. – С. 37–38.
173. Деклараційний патент на винахід №100944 України, МПК⁷ C09C1/22, C09C1/24, C01G45/02. Спосіб одержання жовтого залізооксидного пігменту / І.А. Василенко, С.О. Куманьов. – № 201112246; Заявл. 19.10.2011 Опубл. 11.02.2013. Бюл. №3.
174. Василенко І.А. Дослідження процесу одержання та властивостей чорного ферумокисного пігменту, модифікованого карбамідоформальдегідними полімерами / І.А. Василенко, І.В. Ковтунік // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, 2012. – № 15(186). – ч. 2. – С. 46–52.
175. Деклараційний патент на винахід №99538 України, МПК⁷ C09C1/22, C09C1/24, C09C1/62, C09C3/06. Спосіб одержання чорного залізооксидного пігменту / І.А. Василенко, В.Д. Чиванов, О.Г. Бордунова – № 201101341; Заявл. 07.02.2011 Опубл. 27.08.2012. Бюл. №16.
176. ГОСТ 18172–80. Пигмент желтый железокисный. Технические условия. – Взамен ГОСТ 18172–72. Введ. 01.01.81. – М.: издательство стандартов, 1987. – 12 с.
177. Епихин А.Н. Получение железокисдных минеральных красок из твердых железосодержащих отходов / А.Н. Епихин, А.В. Крылова // Журнал прикладной химии, 2003. – Т.76. – вып.1. – С. 23–27.
178. Индейкин Е. А. Пигментирование лакокрасочных материалов / Е.А. Индейкин, Л.Н. Лейбзон, И.А. Толмачев. – Л.: Химия, 1986. – 160 с.
179. X–Ray diffraction data cards. ASTM. – 1975.
180. Василенко І.А. Термічна стійкість модифікованих гідроксидів заліза / І.А. Василенко // Актуальные проблемы современной науки: II Международная научно-практическая конференция, 29 июня 2015 г.: тезисы докл. – Москва–Будапешт–Вена. – С. 27–30.

181. Василенко І.А. Дослідження умов синтезу модифікованих пігментів з певним розміром часток / І.А. Василенко // Праці Одеського політехнічного університету, 2013. – № 3 (42). – С. 238–242.
182. Василенко І.А. Дослідження основних властивостей модифікованих залізооксидних пігментів / І.А. Василенко // Молодий вчений, 2015. – №5(20). – С. 36–39.
183. Василенко І.А. Дисперсні характеристики модифікованих гідроксидів заліза / І.А. Василенко // Science and Scientists: Міжнародна міждисциплінарна наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених, 21–22 грудня 2015 р.: тези доп. – Дніпропетровськ. – С. 169–172.
184. Василенко І.А. Економічне і екологічне оцінювання технології виробництва модифікованих залізооксидних пігментів / І.А. Василенко // Екологія і природокористування в системі оптимізації відносин природи і суспільства: II Міжнародна науково-практична конференція, 19–20 березня 2015 р.: тези доп. – Тернопіль. – С. 176–178.
185. Василенко І.А. Получение лакокрасочного покрытия с повышенными износостойкими свойствами / И.А. Василенко // Доповідь Міжнародної науково-практичної конференції «Техніка та технологія захисту навколишнього середовища» Мінськ, 26–27 жовтня 2011 р. – С. 188–191.
186. Олейников В.Г. Одержання та застосування вискодисперсного двоокису титану для антибактеріального покриття інкубаційних яєць / В.Г. Олейников, І.А. Василенко, В.Д. Чиванов // Збірка наукових статей III Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю Ecology–2011. Вінниця, 2011. – том 2. – С. 530–532.
187. Патент на корисну модель №74581 України, МПК C02F1/72, A61L2/16. Концентрат дезінфікуючої речовини / О.І. Шкромада, О.Г. Бордунова, В.Д. Чиванов, С.В. Вакал, О.Є. Золотарьов, І.А. Василенко, В.Г. Олейников. – №201201208; Заявл. 06.02.2012, опубл. 12.11.2012. бюл. №21.
188. Vasylenko I.A., Chivanov V.D. Technical and natural sciences in Europe: development and adoption of innovative concepts: Monograph / ed. by S. Stark. – Stuttgart, ORT Publishing, 2014. – P. 124–131.
189. Василенко І.А. Використання модифікованих оксидів заліза / І.А. Василенко // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження: VII Міжнародна науково-технічна конференція, 30 вересня – 2 жовтня 2015 р.: тези докл. – Дніпропетровськ. – С. 50

190. Патент 95003 Україна, МПК (2014.01) B01 G13/00. Спосіб отримання колоїдного розчину наночастинок срібла / О.А. Піоваров, М.І. Воробйова. – №2014063343; заявл. 10.06.14; опубл. 10.12.14; бюл. №23.
191. Современная косметология (електронний ресурс) / Спосіб доступу: URL: <http://infonat.ru/news/sostav-i-komponenti/magniti-v-kosmetike.shtml> – Оксид железа в косметике.
192. Піоваров О.А. Математичне моделювання кінетики вилуговування золота з рудних концентратів розчинами, виготовленими на основі плазмохімічно обробленої води / Піоваров О.А., Воробйова М.І., Василенко І.А. // Праці Одеського політехнічного університету, 2013. – № 3 (42). – С. 257 – 262.
193. Василенко І.А. Синтез і застосування окисів заліза у косметичній промисловості / І.А. Василенко, М.І Скіба, О.А. Піоваров // Science and Scientists: Міжнародна міждисциплінарна наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених, 21–22 грудня 2015 р.: тези доп. – Дніпропетровськ. – С. 172–175.
194. Воробйова М.І. Синтез наночастинок золота з водних розчинів тетрахлоаурату(III) водню плазмохімічним способом / М.І. Воробйова, О.А. Піоваров, В.І. Воробйова, Л.А. Фролова // Восточно-Европейский журнал передових технологий, 2014. – Т. 4. – №5(70). – С. 39–44.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЗЧИК

А

Абразивність 24, 25, 28, 183
Агломерати 118–120
Агрегування 7
Агрегати 31, 115, 122, 161, 169
Адсорбція 34
Адгезія 183
Акустична коагуляція 127
Аміак 41, 42, 60, 77, 85, 87, 88, 100, 102–107, 114, 133
Аморфні осади 19, 27, 67, 141
Анатаз 9, 25, 27
Апроксимація 110
Атомні кристалічні решітки 26

Б

Бактерицидні властивості 10, 188
Блиск плівки 73, 143, 170, 184
Броунівський рух 37, 45, 46
Будівельна промисловість 5, 183

В

Ван-дер-Ваальсові сили 47–49
Вапняна нейтралізація 133
Відмивання 121, 129, 130
Відпрацьовані травильні розчини (ВТР) 15, 21, 125, 131–135, 153, 156, 165, 168, 177, 183, 186, 187
Визрівання кристалів 27, 28, 32, 33, 54, 67
В'язкість 24, 31, 35, 45, 46

Г

Гелі 38–40, 67
Гематит 22, 68, 71, 72, 122, 133, 140, 201
Гетерогенність 47, 51, 52, 55, 111, 120, 202

Гетит 22, 28, 68, 71, 72, 75, 90, 94, 96, 98, 101, 104, 105, 136, 138, 162, 172, 190, 191, 196, 201
Гідроліз 59, 89, 100–102, 104, 116, 123, 136
Гідрофільність 130, 169, 182, 190
Гомогенність 40

Д

Двоокис титану 6, 9, 12, 14–16, 19, 20, 25, 26, 30, 74
Дезінфекція 14, 189, 191
Деформаційні коливання 152
Диспергування 28, 31, 130, 141, 168, 169, 176, 177, 182, 190
Дисперсність 18, 20, 21, 55, 91, 93, 115, 122, 125, 160, 161, 170, 172, 173, 190
Дисперсна система 120
Дифузія 37
Довжина хвилі 121, 128
Добуток розчинності 62

Е

Електронна мікроскопія 39, 102, 153, 155
Електронограма 173
Електрохімічний метод 133
Екзотермічна реакція 57
Ендотермічна реакція 57, 59
Енергія активації 57, 110, 117
Енергія Гіббса 50

Ж

Жовті залізооксидні пігменти 6, 9, 16, 25, 29, 71, 81, 121, 132, 156, 162, 165, 173–176, 179

З

Залізооксидні пігменти 17, 24, 28, 29, 42, 43, 70, 71–74, 80, 83, 165, 181, 185, 186

Зародки 55, 87, 88

Затравні кристали 88

Зелена хімія 84

Золь-гель технологія 37–41, 194

Зародкоутворення 31, 47, 59, 93, 190

Змочування 24, 29, 51, 168

І

Інклюзія 33

Іонні кристалічні решітки 26

К

Карбамід 77, 101, 102, 105, 107, 112, 116, 190

Карбамідоформальдегідні полімери (КФП) 141–146, 156–161, 166–172, 175, 176, 182, 184

Кінетика 47, 105, 107, 145, 151

Коагуляція 35, 126

Коефіцієнт дифузії 45, 46

Коефіцієнт переломлення 23

Колоїдний розчин 34

Комп'ютерна програма 116, 203

Конденсація 27, 31, 43, 47, 142, 144, 145, 177

Константа швидкості 97, 106, 109, 111, 115, 190

Константа фільтрування 130, 164, 167, 182

Колірні характеристики 12, 73, 102, 128, 170, 171, 190

Коричневі залізооксидні пігменти 42, 43, 83

Косметична промисловість 8, 14, 29, 31, 73, 125, 189–194

Крива седиментації 112, 113

Кристалічна структура 19, 28, 33

Кристалічні осадки 28

Кристалоутворення 60, 87

Л

Лакофарбова промисловість 6, 183, 191

М

Магнетит 22, 72, 133

Магнітні порошки 79

Маслоємність 24, 130, 140, 168, 182, 190

Меламіноформальдегідні полімери (МФП) 141, 143, 144, 162, 164, 165, 182, 184

Металічні кристалічні решітки 26

Метилольні похідні 142–144, 152

Метод Ейлера 116

Метод кінцевих різниць 119, 120

Мікрофотографія 129, 173, 174

Модифікування 7, 8, 28–30, 85, 141, 145, 156, 160, 170, 171, 177, 210

Молекулярні кристалічні решітки 26

Н

Нанокристали 39

Нанотехнологія 40, 193

Наночастки 15, 37, 39, 207

Неорганічні пігменти 9, 14, 25, 26, 28

О

Окклюзія 33

Оксиди металів 3, 8, 59

Оксиди заліза 12–14, 16, 59, 61, 70, 71, 85, 92, 100, 114, 127, 129, 173

Оптична густина 95

Органічні пігменти 6, 9, 13, 14, 19, 25, 26, 28

Осад 32–36, 67, 79, 83, 88, 93, 121, 122, 127, 136, 138, 140, 160, 162, 163

П

Пакування 24, 25 79, 121, 122, 124, 136

Пептизація 33, 34

Первинні частки 172

Передекспоненційний множник 57, 58, 99, 107, 110, 117

Питома поверхня 21, 33, 122, 130, 174, 175, 182

Пігменти 6, 7, 9–14, 17–19, 23–26, 29, 30, 42, 43, 71–74, 80, 134, 170, 177, 185, 186, 191

Подрібнення 6, 13, 28, 30, 40, 87, 121–123, 138

Покривність 22, 23, 25, 26, 73, 169, 170, 172

Поліконденсація 142, 144, 177

Прожарювання 7, 43, 71, 72, 80–82, 84, 87, 121, 122, 138–140, 158, 186, 190

Р

Рентгенофазний аналіз 103, 156, 162, 163, 166

Рентгенограма 103, 156, 157, 163

Рівновага 48, 61, 62, 64, 67, 88, 143, 144, 146

Розчинність 28, 31, 32, 67, 124, 143

Рутил 9, 25, 27

С

Седиментація 35, 111

Сільське господарство 8, 186

Сірчана кислота 133

Силікати 23

Синтез 42, 43, 61, 79, 85, 100, 201, 203

Сорбенти 40, 59

Спосіб Лаукса 79

Спосіб Мартіна 41, 77, 78

Спосіб Пеннімана 41, 42, 74, 76

Старіння кристалів 35, 59, 67–69, 93

Стійкість пігментів 14, 16, 18, 19, 41, 142, 143, 169, 171, 183, 207

Сульфат амонію 79, 121, 124, 133, 177, 179, 180, 191

Сульфат заліза 61, 108, 112

Сушіння 39, 43, 80, 81, 87, 121, 122, 136, 168

Т

Тверда фаза 120

Твердість плівки 24–26, 131, 184, 191

Термічний гідроліз 59, 85, 100, 101–103

Термічна стійкість 171, 207

Термодинаміка 46, 47, 49, 50, 52, 88–90, 93, 99

Токсичність пігментів 25

Травлення металів 131–134, 138, 153, 189

У

Утилізація 75, 79, 121, 124, 131, 132, 135, 136, 138, 204

Ф

Фазовий перехід 47

Фарбуюча здатність 12, 24, 71, 72, 100

Фармацевтична промисловість 186, 187, 190

Фільтрування 32, 87, 121, 122, 124, 126, 130, 136, 164, 167, 175, 176, 182, 190

Формалін 143

Формальдегід 143, 154, 177

Х

Хлорид заліза 79

Харчова промисловість 15, 102, 121,
186, 187, 190

Ч

Червоні залізоокидні пігменти 12,16,
24, 71, 80

Чисельне інтегрування 119

Чорні залізоокидні пігменти 9, 12,
16, 18, 19, 71, 72, 165

Ш

Швидкість реакції 96,106, 113, 143,
145

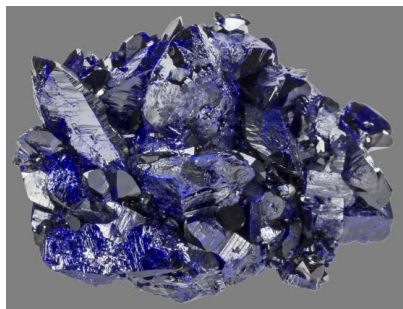
Штучна кутикула 187

Я

Ярозит 61

ДОДАТКИ

Додаток 1 – Кристалічні пігменти



Азурит (синій пігмент)
 $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$



Лазурит (натуральний ультрамарин)
 $\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})_2$



Спекулярит
 Fe_2O_3



Магнетит
 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

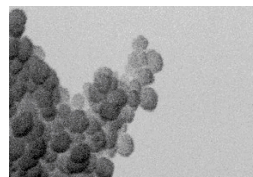
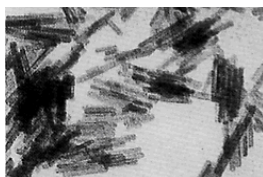
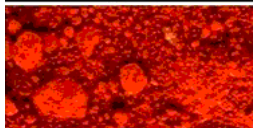
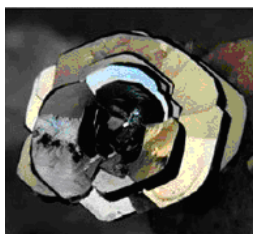
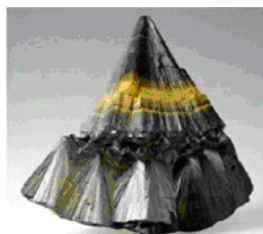


Малахіт
 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$



Кіноварь
 HgS

Додаток 2 – Колірна гама залізооксидних пігментів



Гетит

Формула – $\text{FeO}(\text{OH})$

Колір – жовтий,
відтінки коричневого

Твердість – 5,0–5,5

Густина – 3,3–4,3 г/см³

Сигнолія – ромбічна

Гематит

Формула – Fe_2O_3

Колір – коричнево-
червоний

Твердість – 5,5–6,5

Густина – 4,9–5,3 г/см³

Сигнолія – тригональна

Магнетит

Формула – Fe_3O_4

Колір – залізно-чорний

Твердість – 5,5–6,0

Густина – 4,9–5,2 г/см³

Сигнолія – кубічна

Додаток 3 – Колірна лінія червоних залізооксидних пігментів у залежності від температури прожирювання



250⁰C

480⁰C

750⁰C

Додаток 4 – Залізооксидні пігменти у природі



Україна,
м. Кривий Ріг



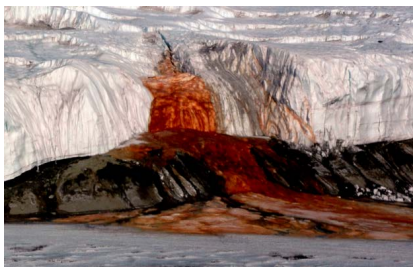
Австралія,
гора Улуру



Північна Америка,
Долина монументів



Франція,
гори Окситанії

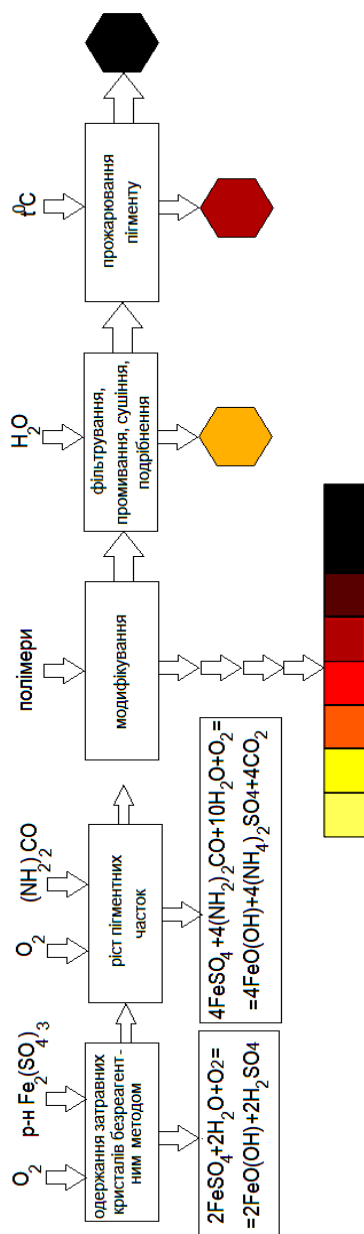


Антарктида,
Кривавий водоспад

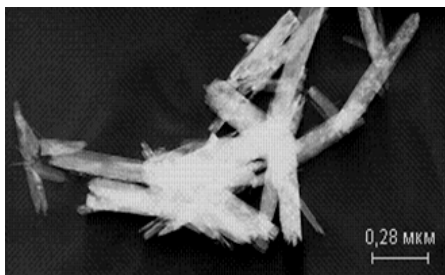
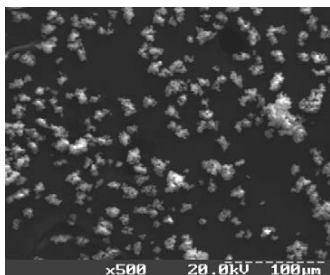


Японія,
Криваве озеро

Додаток 5 – Схема синтезу жовтих залізооксидних пігментів з подальшим одержанням червоних і чорних пігментів



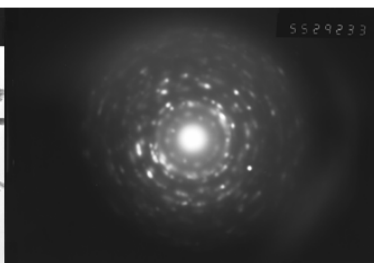
Додаток 6 – Мікрофотографії гідроокису заліза(III)



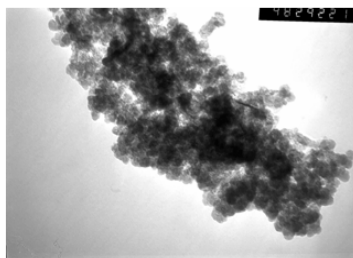
Додаток 7 – Мікрофотографії та електронограми синтезованих зразків:



а) пігмент жовтий залізооксидний

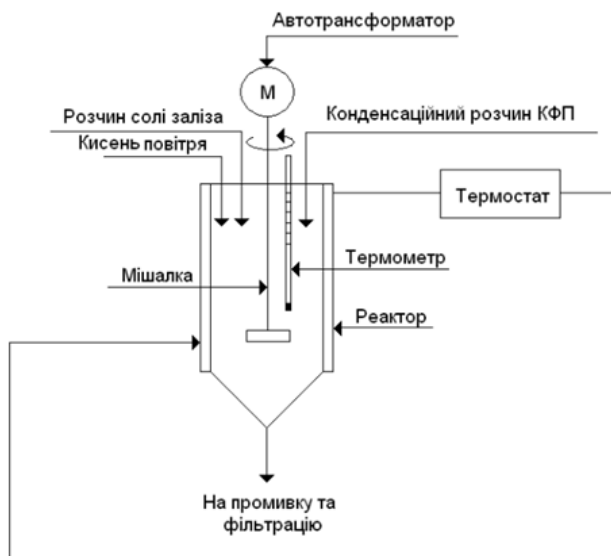


б) пігмент жовтий залізооксидний модифікований полімером 10% мас.



в) карбамідоформальдегідний полімер

Додаток 8 – Лабораторна установка для напрацювання дослідних партій пігменту



ВАСИЛЕНКО Інна Анатоліївна,
ПІВОВАРОВ Олександр Андрійович

ЗАЛІЗООКСИДНІ ПІГМЕНТИ

Синтез, модифікування, використання у різних галузях
науки і техніки

монографія

Російською мовою

Формат 60х84/16. Умовн. друк. арк. 12,61
Тираж 50 пр. Зам №8968

Видано та віддруковано в ТОВ «Акцент ПП»
вул. Ларіонова, 145, м. Дніпропетровськ, 49052
тел. (056) 794-61-04(05)

*Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
серія ДК № 4766 від 04.09.2014.*