

*Г. В. БАРСУКОВА*, аспірант, «СумДУ», Суми,

*Е. О. КАРПОВИЧ*, канд. техн. наук, нач. від., ДП «СД НДІ «МінДіП», Суми,

*С. В. ВАКАЛ*, директор ДП «СД НДІ «МінДіП», Суми

## **АНАЛІЗ НАУКОВО-ІНФОРМАЦІЙНИХ ДЖЕРЕЛ ЩОДО ОТРИМАННЯ ЛЕГКОФІЛЬТРУЮЧИХ ОСАДІВ $Fe(OH)_3$**

Наведені результати досліджень, які спрямовані на пошук можливостей розробки технології отримання осадів  $Fe(OH)_3$ , що легко фільтруються, для виробництва залізорудних окатишів. Нова технологія дозволить частково утилізувати залізний купорос, який є основним відходом виробництва пігментного двоокису титану.

**Ключові слова** - залізний купорос, залізорудні окатиші, залізоокисні пігменти, гетит, вилужування, фільтрація.

**Вступ.** Серед низки екологічних проблем, які мають місце в Україні, особливо гостро стоїть проблема поводження з відходами. Найбільша кількість відходів утворюється на підприємствах хімічної та машинобудівної галузей промисловості. Відходи накопичуються на територіях підприємств, у відвалах, шламонакопичувачах, на різного роду звалищах. Відвал накопичення залізного купоросу на ВАТ «Сумхімпром», по суті, має масштаби техногенного родовища, яке не переробляється через відсутність необхідної технології. Ситуація ускладнюється тим, що зберігається значна різниця між обсягами накопичення відходу і обсягом його знешкодження та використання. Тому накопичення сірчаноокислого заліза (II) є основною причиною погіршення екологічних показників регіону.

**Аналіз літературних джерел.** Проведений аналіз науково-технічних публікацій дозволив встановити, що рівень попиту на використання семиводневого залізного купоросу недостатньо високий, а сфери його застосування в основному зосереджені у виробництві залізоокисних пігментів, також невелика частина  $FeSO_4$  (~ 15%) використовується при виробництві цементу.

Серед інших технологічних рішень по утилізації даного відходу виділяють такі: отримання меліорантів, коагулянтів для очищення стічної води; отримання мінерального добрива на основі залізного купоросу та фосфатовмісної сировини. Слід відзначити, що вказані способи утилізації даного відходу не дозволять суттєво зменшити накопичені обсяги. Оскільки залізний купорос є багатотоннажним відходом, то радикальне вирішення проблеми необхідно шукати у такому технологічному рішенні: отримання залізорудних окатишів, що дозволить масштабно залучити до переробки як свіжий, так і відвальний (вже накопичений) залізний купорос. На разі попередні експериментальні дослідження показали можливість реалізації даної технології зі значним екологічним ефектом.

Таким чином, враховуючи перспективи збільшення виробництва двоокису титану в Україні актуально залучити сірчаноокисле залізо (II) в якості техногенної сировини. Отримання залізорудних окатишів для металургійної промисловості дозволить скоротити добування залізної руди та покращити стан навколишнього середовища регіонів, де розташовані підприємства з виробництва двоокису титану.

**Мета та задачі роботи.** Метою даної роботи є зменшення екологічного навантаження та підвищення екологічної безпеки регіонів, де розташовані підприємства з виробництва двоокису титану. На сьогодні найбільш доцільним завданням з вирішення поставленої мети можна вважати розробку технологічного процесу отримання залізорудних окатишів з накопиченого сірчаноокислого заліза (II).

**Матеріали та результати дослідження.** Аналітичний огляд патентної і технічної літератури показує, що розробка нової технології зводиться до отримання кристалогідратів

сульфату заліза вологими засобами. Пошукова інформація висвітлює питання підготовки сульфату заліза до подальшої переробки, з метою очищення сировини від ряду домішок: сірчаної кислоти, сполук хрому і заліза. Важливо контролювати температуру процесу та співвідношення реагентів. За точку відліку приймається вологість осаду, отриманого після фільтрації.

Розглянуто термічне і гідротермічне розкладання залізного купоросу з отриманням сірчаної кислоти і залізоокисних пігментів, в тому числі отримання оксидів заліза з наперед заданими властивостями. Методи переробки сульфату заліза на сульфати калію, натрію, магнію, амонію тощо. Найбільш вивчені засоби переробки сульфату заліза на сьогодні – термічний розклад з отриманням оксидів заліза,  $\text{SO}_2$  та сірчаної кислоти. Собівартість сірчаної кислоти, одержуваної з сульфату заліза, висока [9].

Інші методи: електрохімічний за допомогою аніон – селективних мембран і іонізуючого опромінення розчину – економічно не виправданий. Найбільш перспективним методом є використання сировини, яка містить сульфати, у виробництві  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в якості калійного добрива, в якому не має хлору. Шлях отримання - пряма конверсія з  $\text{KCl}$  або за допомогою  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і  $\text{MgSO}_4$ .

Досліджено електродні спектри поглинання в області 220 – 800 нм розчинів  $\text{Fe}^{3+}$ , отримані при взаємодії фериту натрію з лугами (100 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$ ) і алюмінатними (100 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\alpha\text{k} = 1,7$ ) розчинами. Смуга поглинання в області 220 – 310 нм відповідає іонному стану заліза  $[\text{Fe}(\text{OH})_4]$ . А смуга з  $\lambda = 365$  нм, яка характерна при концентрації заліза 17 мг/л для лужного розчину 100 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$  та 12 мг/л алюмінатного розчину 100 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\alpha\text{k} = 1,7$  свідчить про утворення поліядерних комплексів [1].

Встановлено, що кількість заліза, що виділяється в лужні і алюмінатні розчини з фериту натрію максимальна в початкові моменти часу (1 – 2 години) і збільшується з підвищенням концентрації, лугу і температури. Залізо з фериту натрію не виділяється в содові розчини. Кількість заліза, що переходить у алюмінатні розчини з пеков, не залежить від вмісту заліза у вихідних пеках [2].

Одним з факторів, що характеризує якість передгідролізних розчинів, отриманих при вилужуванні плава – продукту розкладання ільменітових концентратів сірчаною кислотою, є його стабільність [4]. Це стійкість до гідролізу стабільних розчинів, що містять титан (IV) і залізо (II, III), які знаходяться в прямій залежності від сольового складу кислотного чинника, температурних параметрів, процесів розкладання і вилужування. При зміні температури вилужування від 50 до 90°C стабільність розчину змінюється з 900 до 700 мол.

Розроблена і створена лабораторна установка для безперервного способу отримання залізоокисного пігменту з моногідрату сульфату заліза (II) в пароповітряній атмосфері. Моногідрат сульфату заліза (II) отримують за допомогою попереднього сушіння технічної сировини при температурі 120–140°C. Продукт, отриманий в результаті термічного гідролізу за розробленою схемою, не вимагає подальшої промивки та пов'язаних з цим ускладнень технології. Такий залізоокисний пігмент відповідає вимогам [8].

Досліджено процеси утворення затравочних кристалів, а також вирощування на них пігментних часток окису і гідроокису заліза(III) окисленням розчину заліза (II) у присутності нейтралізаторів (металевого заліза або  $\text{NH}_3$ ). При окисленні осаду 2-х валентного заліза окислювання протікає в іонній формі з розчиненням осаду, при цьому формується затравочні кристали гетиту голчастої форми. Відсутність  $\text{Fe}^{2+}$  в розчині окислення осаду приводить до формування кристалів гетиту сферичної форми. Окислення осаду, отриманого стехіометричним осадженням заліза лугом, протікає з утворенням суми часток гетиту голчастої форми і сферичної форми. При цьому на частках кристалу голчастої форми вирощуються веретеноподібні частинки жовтого залізоокисного пігменту структури гетиту. На кристалах гетиту сферичної форми виростають частинки червоного

залізоокисного пігменту гематитової структури з невеликою домішкою голчастих кристалів гетиту. Їх кількість збільшується при зниженні температури синтезу з 95 до 70°C [6]. На затравочних кристалах магнетиту при температурі 70 – 80°C утворюються частинки гетиту голчастої форми, при 90 – 95°C – частинки гетиту сферичної форми. Засіб отримання окису заліза з голчастою формою частинок включає 2 стадії: отримання зародкової суспензії та вирощування голчастих кристалів. Для поліпшення магнітних властивостей продукту процес вирощування кристалів ведуть при рН = 5,0–5,5 [13].

При окисленні суспензійного середовища системи  $\text{FeSO}_4 - \text{NH}_4\text{OH}$  (якщо осадження  $\text{Fe(II)}$  неповне) утворюється зелена іржа  $\text{Fe(II)}$ . При подальшому окисленні середовища системи, в залежності від швидкості продування повітря (1 л/хв. або 5 мл/хв.), утворюється переважно  $\alpha\text{-FeOON}$  [14].

Існують розроблені способи переробки гіпсового шламу, який утворюється в результаті нейтралізації кислих стічних вод вапняним молоком, і відвалів  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  з отриманням товарних продуктів: гіпсу, залізоокисних пігментів і сульфату амонію, що може використовуватись в якості добрива  $\text{FeOON}$  отримують, пропускаючи  $\text{O}_2$  або  $\text{O}_2$ -вмісний газ в 25-45% – ний розчин  $\text{FeCl}_2$  при 50-90°C і рН 0–1 протягом 5 годин [7]. Отримання оксидів заліза проводять при 20–80°C. В якості реагенту основного характеру використовують луг [3]. Досліджено вплив полімерних електролітів на питому поверхню, пористість, розмір часток, швидкість фільтрування гідроокисів заліза, магнію, алюмінію, хрому та нікелю, які отримують шляхом додавання до водних розчинів хлоридів цих металів розчину  $\text{NaOH}$ . Додавання електролітів викликає збільшення питомої поверхні та підвищення реакційної здатності осаджених гідроксидів [16]. На процес інтенсивного висушування пігменту впливає змінне електромагнітне поле (ЕМП). Градієнт напруги поля викликає дифузію вологи до поверхні висушуваного пігменту. Процес сушіння інтенсифікується і зменшується його тривалість [5].

Наводяться інші засоби одержання гідроксидів і оксидів  $\text{Fe}$ . Гідроксиди та оксиди  $\text{Fe}$  отримують розчиненням солей заліза в розчинах  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  концентрацією 0,1–10%. Отриманий розчин обробляють газоподібним  $\text{NH}_3$  або розчинами  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , осад відокремлюють від розчину. З отриманого розчину солі  $\text{Fe}^{2+}$  під впливом повітря і  $\text{NH}_3$  (або розчину  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) при 20–95°C виділяють гідроксид  $\text{Fe}^{2+}$  та  $\text{Fe}^{3+}$ , які відокремлюють від розчину і відмивають від сульфату  $\text{NH}_4$ ,  $\text{Na}$  або  $\text{K}$ . Гідроксид  $\text{Fe}^{2+}$  утворює суспензію у відпрацьованих розчинах  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}$  або  $\text{K}$  концентрацією 0,1–10%, додають  $\text{NH}_3$  або розчин  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , доводять рН суспензії до 8–9, додають нітрат амонію,  $\text{Na}$  або  $\text{K}$  і нагрівають до 60-90°C. Оксид заліза, що виділився, відділяють від маткового розчину і відмивають від сульфатів промиванням (за допомогою конденсату) [15].

Осадження  $\text{Fe(OH)}_3$  або слабозрозчинної солі  $\text{Fe}^{3+}$  здійснюють шляхом додавання основи до водного розчину солі  $\text{Fe}^{2+}$  і пропускають газ, що містить кисень, через суспензію в лужному середовищі. Реакцію отримання  $\alpha - \text{FeOON}$  проводять в дві стадії при температурах нижче 40°C, а зростання кристалів – при 40–60°C [10]. Гідратований оксид заліза, переважно гетит, отримують окисленням  $\text{Fe}^{2+}$  у водному лужному розчині, з подальшою термообробкою суспензії цільового продукту [11]. Гідратований гідроксид заліза із структурою гетиту отримують визріванням лужної суспензії, приготовленої змішуванням водного розчину солі  $\text{Fe}^{3+}$  з лугом, і нагріванням. При цьому визріває суспензія в більш високих температурах, ніж її температура визрівання [12].

**Висновки.** Встановлено, що утворені великі кристали оксидів заліза легко відділяються і відмиваються або осадженням, або фільтрацією. За основу процесу необхідно приймати вологість осаду. Виявлено оптимальні параметри процесу осадження, що дозволяють отримувати агрегати зрощених частинок максимальних розмірів. При збільшенні швидкості осадження необхідно використовувати обладнання менших розмірів.

Завдяки протитечійному промиванню водою відфільтрованої суміші карбонатів і гідратів оксидів заліза, отриманих при оптимальному режимі, вдалося знизити вміст водорозчинних солей в осаді до 1%. Експериментально встановлено, що кількість заліза, що виділяється в лужні і алюмінатні розчини з фериту натрію, максимальна в початкові моменти часу (1–2) і збільшується з підвищенням концентрації, лугу і температури. Помічено, що при тривалому впливі змінного електромагнітного поля висушування пігменту прискорювалося.

На підставі огляду вище викладених публікацій розробка даної технології в подальшому представляє різносторонній науковий інтерес. З одного боку, для екології в області утилізації відходів, і з іншого – для хімічної промисловості в області використання відходів як сировини для одержання нової продукції, в основному для інших галузей промисловості.

**Список літератури:** 1. *Беляев В. П.* О состоянии трехвалентного железа в щелочных и алюминатных растворах / *В. П. Беляев* // Труды Всес. н.-и. и проект. института алюмин., магнит. и электродной пром-ти. – 1975. – №91, С. 16 – 21. 2. *Еремин Н. И.* Переход железа в щелочные и алюминатные растворы / *Н. И. Еремин* // Труды Всес. н.-и. и проект. института алюмин., магнитн. и электродной пром-ти. – 1975. – №91, С.10 – 15. 3. *Жинкин Д. Я.* Способ получения окислов железа / *Д. Я. Жинкин* // Авт.св. СССР, кл. С 01 G49/02, №528263, заявл. 5.1072, №1834939, опубл. 30.08.76. 4. *Зайцев Е. А.* Исследование влияния условия выщелачивания сплавов, содержащих титан (IV), железо (II, III) на стабильность растворов / *Е. А.Зайцев* // Сборник 5-ой научно-технич. конф. Уральского политехн. Института. – 1976. – Вып. 3/1976(1) – С. 88 – 89. 5. *Кожухаров И. Х.* Метод за интензификация на конвективногo сушене на пигмент за жълта желязоокисна боя / *И. Х. Кожухаров* // Авт.св. НРБ, кл. F26 B3/34, №22640, заявл. 19.11.75, №31526, опубл. 15.09.79. 6. *Санников А. Н.* Исследование некоторых процессов формирования окиси и гидроокиси железа (III) применительно к технологии получения железистоокисных пигментов / *А. Н. Санников* // Сборник 5-ой научно-технич. конф. Уральского политехн. Института. – 1976. – Вып. 3/1976(1) – С. 86 – 87. 7. *Сато Сиро, Эндо Мицуру.* Получение чистого гетита FeOОН / *Сато Сиро, Эндо Мицуру* // Япон. пат., кл. 15 F27, (С 01 G 49/06), №51-28079, заявл. 26.07.71, №46–55219, опубл. 17.08.76. 8. *Соколов В. И.* Разработка непрерывного способа получения железистоокисного пигмента термич. гидролизом технического семиводного серноокислого железа(II) / *В. И. Соколов, И. Д. Соколов* // Сборник 5-ой научно-технич. конф. Уральского политехн. Института. – 1976. – Вып. 3/1976(1) – С. 67. 9. *Соколов И. Д.* Пути переработки серноокислого железа / *И. Д. Соколов* // Рукопись деп. ВО НИИ ТЕХИМ, Всес. н.-и. и прокт. институт металлургии – Черкассы 11.02.76 г. №780/76 деп., Л. – 1976, С.19. 10. *Суэёси Тосинобу, Хитати Макусэру* Получение  $\alpha$ -FeOОН / *Суэёси Тосинобу, Хитати Макусэру* // Япон. заявка, кл.С 01 G 49/02, Н 01 F 1/10, №56-22638, заявл. 27.07.79, №54–96517. опубл. 3.03.81. 11. *Умеки Синдзи, Токё Дэкки Кагаку Когё.* Получение гидратированного гидроксида железа со структурой гетита / *Умеки Синдзи, Токё Дэкки Кагаку Когё* // Япон. заявка, кл.С 01 G 49/02, №56–50123, заявл.2.10.79, №54-126356, опубл.7.05.81. 12. *Умеки Синдзи, Токё дэкки кагаку когё* Получение гидратированного гидроксида железа со структурой гетита / *Умеки Синдзи, Токё Дэкки Кагаку Когё* // Япон. заявка, кл.С 01 G 49/02, №56–50120, заявл.2.10.79, №54–126353, опубл.7.05.81. 13. *Фалько В. Т.* Способ получения  $\alpha$ -окиси железа / *В. Т. Фалько* // Авт.св. СССР, Шосткин.фил. Всес. н.-и. и проект. институт химико-фотограф. пром-сти и Шосткин. Химкомбинат им. 50-ти летия СССР, кл. С 01 G49/06 №477944, заявл. 31.05.73, №1928868, опубл. 22.07.75. 14. *Шейнкман А. И.* Последовательность образования твердых фаз при окислении серноокислых растворов железа (II) / *А. И. Шейнкман* // Сборник «Новое в технол. получения двуокиси титана», – 1976, –Челябинск, С. 203 – 206. 15. *Chaloupka Vladimir.* Zpusop vyroby hydroxidů a kislíčníku železa / *Vladimir Chaloupka* // Авт. св. ЧССР, кл. С 01 G 49/02, №180892, заявл. 17.07.75, №5032-75, опубл. 15.09.79. 16. *Crha Milos.* Racionalizace ve využití odpadu z výroby anorganických pigment / *Crha Milos* // «Vodni hospod», – 1976, B26, №11299–301 (чешск.; рез. русск., англ.).

Надійшла до редколегії 20.03.2013

УДК 620.97

**Аналіз науково-інформаційних джерел щодо отримання легко фільтруючих осадів Fe(OH)<sub>3</sub> / Барсукова Г. В., Карпович Е. О., Вакал С. В.** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПІ», – 2013. - № 1 (977). – С. 160-164. – Бібліогр.: 16 назв.

В работе наведены результаты исследований, которые направлены на поиск возможностей разработки технологии получения легко фильтрующихся осадков Fe(OH)<sub>3</sub> для производства

железородных окатышей, что позволит частично утилизировать железный купорос как основной отход производства пигментной двуокиси титана.

**Ключевые слова:** железный купорос, железородные окатыши, железоокисные пигменты, гетит, выщелачивание, фильтрация.

These are the results data of the research, which is aimed at finding ways to develop the technology of producing easy filtering sediments  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  for the iron ore pellets production, which will partially let utilize vitriol as the main waste product of titanium dioxide pigment output.

**Key words:** iron sulfate, iron ore pellets, iron oxide pigments, goethite, leaching, filtration.

## УДК 615.32

*Д. В. ДЕМ'ЯНЕНКО*, канд. фарм. наук, доц. НФаУ, Харків;

*Г. В. БЕЛІК*, канд. фарм. наук, доц. НФаУ, Харків;

*Н. М. ТИМЧЕНКО*, канд. біол. наук, доц. ХНТУСГ ім. П. Василенка, Харків

### ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ЕКСТРАКТУ ЛИСТЯ ЛИПИ НА МОДЕЛІ АД'ЮВАНТНОГО АРТРИТУ У ЩУРІВ

В роботі проведено дослідження протизапальних властивостей екстракту листя липи. Була обрана модель ад'ювантного артриту на білих безпородних щурах. Дію екстракту липи вивчали в порівнянні з дією препарату диклофенаку натрію. Виявлено, що екстракт липи є перспективним при застосуванні в комплексній терапії ревматологічних захворювань.

**Ключові слова:** екстракт листя липи, ад'ювантний артрит, протизапальна активність.

**Вступ.** Ревматоїдний артрит — системне захворювання сполучної тканини, клінічно виявляється, головним чином, хронічною прогресуючою поразкою суглобів. У розвитку ревматоїдного артриту мають значення як зовнішні (кліматичні умови, інфекція, охолодження, алергія, травматизація), так і внутрішні (спадковість, вік, обмін речовин, ендокринні порушення) чинники. Передбачається можливість зв'язку ревматоїдного артриту з латентною вірусною інфекцією. Непрямим доказом впливу інфекції на розвиток ревматоїдного артриту служать гострий початок захворювання в ряду хворих, попередні йому ангіни, гострі респіраторні захворювання, вірусні інфекції. У патогенезі ревматоїдного артриту тісно переплітаються імунологічні і біохімічні порушення, що найчіткіше виявляється в синовіальній оболонці, синовіальній рідині і суглобовому хрящі. Основною ланкою патогенезу ревматоїдного артриту вважають зрушення в імунній системі: перерозподіл імунокомпетентних клітин, зміна їх функціональних властивостей, що обумовлюють утворення ревматоїдного чинника і інших імунних комплексів. Ревматоїдний чинник — імунологічний маркер хвороби, що визначає як її діагноз, так і прогноз. Ревматоїдний чинник вказує на більш важкий прогноз, загрозу більш швидкого настання кісткової деструкції, розвитку системних проявів.

**Аналіз останніх досліджень та літератури.** При лікуванні ревматоїдного артриту застосовуються лікарські трави. Використовується кора в'яза, корінь тирличу жовтого (горечавки жовтої), зелені рослини вівса і свіжа вівсяна солома, соснова живиця застосовується зовнішньо, м'ята зовнішньо, настій листя примули володіє знеболюючою і протизапальною властивістю, сон-трава (простріл весняний). Настій сушених плодів фізалісу звичайного також застосовується як протизапальний і знеболюючий засіб. Використовуються зелені кірки горіха волоського зовнішньо, листя мати-й-мачухи. Настій з квіток огірочника застосовується як протизапальний засіб. У супутній терапії при артриті використовується чай з трав'янистої частини і коріння кульбаби. Застосовується також екстракт з молодих стебел пасльону солодко-гіркого, коріння щавлю, масло із звіробою, лавр благородний, селера, настій і чай листя брусниці, квітки піжми, багульник, настій з голівок соняшнику, настій хвоща польового. Листя вербени володіють протизапальною властивістю. Також застосовується верес. Настойка квіток каштана використовується