

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

## ДОСЛІДЖЕННЯ СТАДІЇ ОДЕРЖАННЯ ЗАТРАВНИХ КРИСТАЛІВ ЖОВТОГО ЗАЛІЗОКИСНОГО ПІГМЕНТУ

**Вступ.** Сьогодні синтетичні оксиди є найбільшою групою кольорових пігментів по обсягах споживання. Причиною настільки широкого поширення залізоокисних пігментів стала їхня доступність, простота використання, широка колірна палітра, стійкість до зовнішніх впливів і сумісність із багатьма матеріалами, включаючи пластмаси й бетон [1].

Найпоширенішою схемою одержання синтетичних залізоокисних пігментів є двостадійний технологічний процес із одержанням затравки у вигляді сполук заліза(III) і її подальший ріст шляхом поступової нейтралізації й окиснення реакційної маси [2, 3].

Фізичні властивості та фарбувальна здатність готового продукту 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 із заданими властивостями визначає якість одержаних затравних кристалів у вигляді високодисперсного осаду [2, 3].

Осади гідроксиду заліза(III) утворюються в результаті гідролізу солей заліза, який включає хімічні реакції утворення ряду проміжних продуктів та утворення твердої фази гідроксиду заліза(III) у вигляді важкорозчинної сполуки. При цьому залежно від умов проведення гідролізу утворюються гідроксиди і оксигідроксиди заліза з різною структурою та дисперсністю [4].

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 вивчений [4].

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

При цьому поставлено завдання: дослідити процес одержання затравних кристалів різними способами, визначити їх дисперсність, морфологію кристалів, чистоту кольору й склад отриманих осадів.

У якості вихідної сировини використовували розчини сульфату заліза(II) (ДСТУ 6881-94) з концентрацією 50-200 г/дм<sup>3</sup>.

Високодисперсний осад гідроксиду заліза(III) одержували в реакторі зі зворотним холодильником при заданій температурі, продуваючи реакційну суміш киснем повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. Утворення осаду фіксували за зміною оптичної щільності реагуючого розчину та зміною вихідної концентрації сульфату заліза(II).

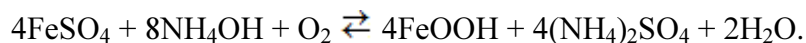
У ході реакції відбиралися проби розчину, у яких за допомогою приладу ФЭК-56М із застосуванням світлофільтра № 8 або № 9 ( $\lambda=620-625$  нм) вимірялася оптична щільність, фіксувалися значення рН реакційної суміші за допомогою іоніміру та визначалася концентрація сульфату заліза(II) перманганатометричним методом [5].

Дослідження проводили до утворення стійкого золю, коли оптична щільність не змінювалася впродовж 2-3 годин. Таким чином, одержували відносно стійкий золь, ха-

рактерний для промислових умов, у яких золі застосовують як затравочні кристали для синтезу жовтого залізоокисного пігменту [4]. За обмірюваними значеннями оптичної щільності турбидиметрическим методом були розраховані характерні розміри часток дисперсної фази за методикою [6] з урахуванням гідратних оболонок і голчастої форми часток гетиту ( $\alpha$ -FeOOH). Після закінчення реакції осади були відфільтровані для вивчення їх складу методом рентгеноструктурного аналізу та колірних характеристик (виміри проводили при джерелі світла «А»).

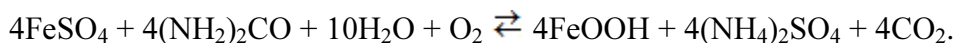
**Результати роботи.** У даній роботі наведені дослідження дисперсних осадів, отриманих трьома способами:

1. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза у присутності аміаку:



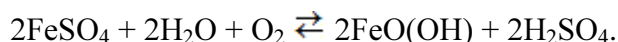
Аміак вводиться в розчин одноразово з розрахунку одержання 10% осаду, синтез необхідно вести за температури 30-40<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. При цьому рН реакційної суміші змінюється від 7 до 3-3,5, що можна вважати закінченням процесу синтезу [7]. Цей метод одержання затравних кристалів є найбільш поширеним у промисловості.

2. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза в 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 випадання осаду. Карбамід повільно гідролізує з утворенням іонів амонію, які слугують нейтралізатором у даному процесі. До того моменту, коли карбамід вступає у реакцію, він вже досить рівномірно розподілений у реакційній середовищі, забезпечуючи дуже м'який режим нейтралізації. Процес необхідно вести за температури 80-90<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину до досягнення рівноваги в системі, яка контролюється виміром концентрації сульфату заліза(II) у розчині. Оптимальною швидкістю подачі карбаміду є 1-2 г/ч на 1 дм<sup>3</sup> реакційного об'єму [8].

3. Термічний гідроліз солей заліза:



Використовуючи отримані рівноважні дані [9], експериментально були встановлені граничні технологічні параметри одержання гетиту гідролізом солей заліза без введення осадника. Процес термічного гідролізу необхідно вести за температури 60-100<sup>0</sup>С з подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину, рН реакційної суміші 2,5-3,5. Час ведення процесу гідролізу визначався досягненням рівноважної концентрації сульфату заліза(II) у розчині.

На рис.1 представлено порівняльний аналіз трьох методів одержання пігменту. Усі методи складаються із двох стадій: стадії одержання затравних кристалів і стадії росту часток пігменту. Наведений графік свідчить, що в «аміачному» методі одержання пігменту рН реакційної суміші змінюється на 4 одиниці, що призводить до протікання паралельних реакцій і утворення нецільового продукту. У методах термічного гідролізу і гідролізу в присутності карбаміду рН змінюється незначно, що дозволяє одержати пігмент однорідного складу.

Відомо, що реакція гідролізу карбаміду при 100<sup>0</sup>С протікає практично до кінця приблизно за 260 годин. Таку тривалість процесу можна віднести до недоліків методу. Тому перспективним на сьогоднішній день вважається метод термічного гідролізу, який виключає різкі зміни рН реакційної суміші і протікає за 100-120 хвилин. Так само цей метод можна вважати «безреагентним», що дозволить уникнути аварійних ситуа-

цій, пов'язаних з витоком токсичних речовин (аміаку), і утворення стічних вод багатокомпонентного складу.

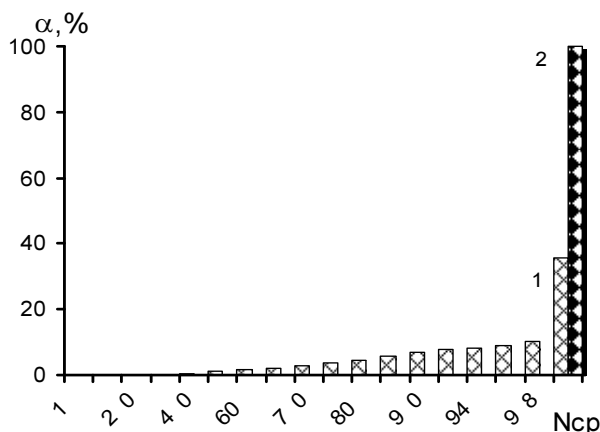


1 – метод гідролізу у присутності аміаку; 2 – метод гідролізу у присутності карбаміду; 3 – метод термічного гідролізу

Рисунок 1 – Зміна рН реакційної суміші у процесі синтезу пігменту

Перспективність методу гідролізу підтверджують залежності, наведені на рис.2, 3. Методом математичного моделювання процесу утворення твердої фази [10] і методом експериментальних досліджень були отримані наступні результати.

На рис.2 представлені залежності розподілу агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами, одержані розрахунковим шляхом ( $N_{\text{ср}}$  – середня кількість часток в агрегаті). З рисунка видно, що при гідролізі у присутності карбаміду утворюються частки з вузьким розподілом часток за розмірами, що дозволяє синтезувати якісний пігмент з високими пігментними властивостями.

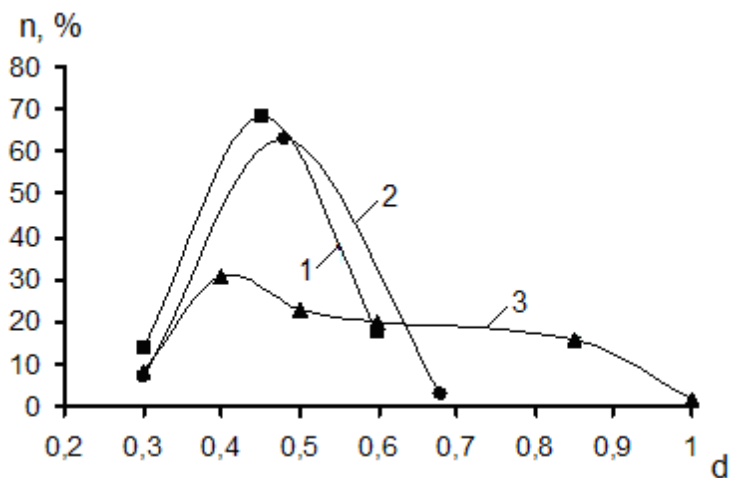


1 – при осадженні аміаком; 2 – при гідролізі з карбамідом

Рисунок 2 – Розподіл агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами

Результати математичного моделювання якісно показали перевагу методу гідролізу, а розроблена математична модель осадження може бути використана для прогнозування й регулювання дисперсного складу твердої фази з метою одержання високоякісних пігментів і інших залізовмісних дисперсних матеріалів.

Теоретичні дослідження були підтверджені експериментально. Був проведений порівняльний дисперсійний аналіз твердої фази, одержаної вищезазначеними методами. У результаті були отримані залежності розподілу часток за розмірами (рис.3), які наочно демонструють переваги методів гідролізу для одержання гідроксиду заліза(III).



1 – при термічному гідролізі; 2 – при гідролізі у присутності карбаміду;  
3 – при осадженні аміаком

Рисунок 3 – Залежності розподілу агрегатів гідроксиду заліза(III) за розмірами (d, мкм)

Залежність (рис.3) 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.

На другому етапі досліджень було визначено склад, структуру та колірні характеристики затравних кристалів пігменту, одержаних методом термічного гідролізу, для доведення можливості використання даного методу у виробництві якісного продукту.

Дані електронномікроскопічного аналізу показали, що характер морфології гідроксиду заліза(III), синтезованого методом термічного гідролізу, зберігається, частки мають голчасту форму, характерну для жовтого залізоокисного пігменту. Проведений рентгенівський аналіз зразків показав (рис.4), що порошкоподібні осадки включають гідроксид заліза(III), характерний для жовтого залізоокисного пігменту.

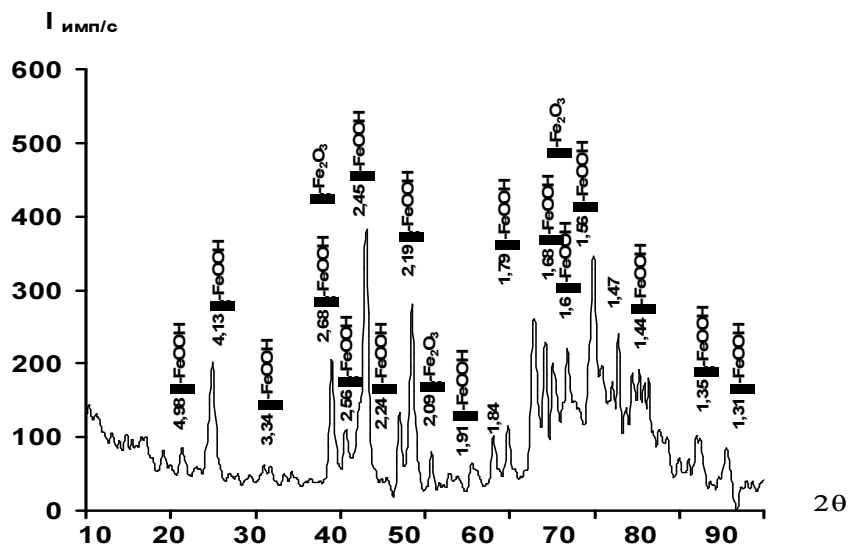


Рисунок 4 – Рентгенограма зразку дисперсної фази одержаної методом термогідролізу

Візуальна характеристика одержаного осаду показує, що отриманий продукт має яскравий жовтий колір та відповідає кольору жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Інструментальне дослідження колірних характеристик синтезованого гідроксиду заліза(III) показало (табл.1), що досліджувані зразки за кольором близькі до заводського жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Колірний тон відповідає жовтому кольору (580-595 нм).

Таблиця 1 – Колірні характеристики

Зразок	Координати кольору			Координати кольорості		Чистота кольору, %	Колірний тон, нм
	X	Y	Z	X	Y		
Ж-0	55,55	45,93	6,643	0,5137	0,4248	55	589
Лаборат. зразок	57,29	46,87	7,897	0,5175	0,4178	55	588

**Висновки.** При термічному гідролізі за рахунок рівномірного прогріву реакційного середовища вдається виключити локальні пересичення в системі, а доборою температури й концентрації вихідного розчину досягти оптимальних умов для одержання якісного продукту. Проведені дослідження з вивчення продуктів гідролізу показали можливість одержання осадів гідроксиду заліза(III) з вузьким розподілом часток за розмірами. Одержані дані з електронномікроскопічного, рентгеноструктурного аналізу та аналізу кольору показують можливість застосування термічного гідролізу на першій стадії синтезу жовтого залізоокисного пігменту.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Фолкер Шнайдер. Железоокисные пигменты компании Lanxess / Фолкер Шнайдер // The Chemical Journal. – 2009. – № 3. – С.44-47.
2. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А.Шабанова, В.В.Попов. – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2006. – 309с.
3. Біленький Е.Ф. Хімія й технологія пігментів / Е.Ф.Біленький, І.В.Рискин. – Л.: Хімія, 1974. – 656с.
4. Клещев Д.Г. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах / Клещев Д.Г., Шейкман А.И., Плетнев Р.Н. – Свердловск: УрО АН СССР, 1990. – 276с.
5. Алексеев В.Н. Количественный анализ / Алексеев В.Н. – М.: Химия, 1972. – 504с.
6. Лабораторні роботи й завдання по колоїдній хімії / під ред. Ю.Г.Фролова й А.С.Гродського. – М.: Хімія, 1986. – 216с.
7. Горловский И.А. Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов / Горловский И.А., Бочарова А.М., Суворова В.Д. – Л.: Химия, 1978. – 224с.
8. Мельников Б.И. Дослідження кінетики гомогенного гідролізу сульфату заліза(II) за наявності карбаміду / Мельников Б.І., Василенко І.А., Астрелін І.М. // Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». – 2008. – № 3. – С.130-134.
9. Василенко И.А. Исследование условий образования золя гидроксида железа(III) в буферных растворах сульфата железа(II) / И.А.Василенко, Б.И.Мельников, О.И.Полянчиков // Вопросы химии и химической технологии.– 2010. – №2. – С.93-98.
10. 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.

Надійшла до редколегії 27.09.02011.

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

## ДОСЛІДЖЕННЯ СТАДІЇ ОДЕРЖАННЯ ЗАТРАВНИХ КРИСТАЛІВ ЖОВТОГО ЗАЛІЗОКИСНОГО ПІГМЕНТУ

**Вступ.** Сьогодні синтетичні оксиди є найбільшою групою кольорових пігментів по обсягах споживання. Причиною настільки широкого поширення залізоокисних пігментів стала їхня доступність, простота використання, широка колірна палітра, стійкість до зовнішніх впливів і сумісність із багатьма матеріалами, включаючи пластмаси й бетон [1].

Найпоширенішою схемою одержання синтетичних залізоокисних пігментів є двостадійний технологічний процес із одержанням затравки у вигляді сполук заліза(III) і її подальший ріст шляхом поступової нейтралізації й окиснення реакційної маси [2, 3].

Фізичні властивості та фарбувальна здатність готового продукту 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 із заданими властивостями визначає якість одержаних затравних кристалів у вигляді високодисперсного осаду [2, 3].

Осади гідроксиду заліза(III) утворюються в результаті гідролізу солей заліза, який включає хімічні реакції утворення ряду проміжних продуктів та утворення твердої фази гідроксиду заліза(III) у вигляді важкорозчинної сполуки. При цьому залежно від умов проведення гідролізу утворюються гідроксиди і оксигідроксиди заліза з різною структурою та дисперсністю [4].

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 вивчений [4].

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

При цьому поставлено завдання: дослідити процес одержання затравних кристалів різними способами, визначити їх дисперсність, морфологію кристалів, чистоту кольору й склад отриманих осадів.

У якості вихідної сировини використовували розчини сульфату заліза(II) (ДСТУ 6881-94) з концентрацією 50-200 г/дм<sup>3</sup>.

Високодисперсний осад гідроксиду заліза(III) одержували в реакторі зі зворотним холодильником при заданій температурі, продуваючи реакційну суміш киснем повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. Утворення осаду фіксували за зміною оптичної щільності реагуючого розчину та зміною вихідної концентрації сульфату заліза(II).

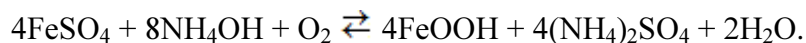
У ході реакції відбиралися проби розчину, у яких за допомогою приладу ФЭК-56М із застосуванням світлофільтра № 8 або № 9 ( $\lambda=620-625$  нм) вимірялася оптична щільність, фіксувалися значення рН реакційної суміші за допомогою іоніміру та визначалася концентрація сульфату заліза(II) перманганатометричним методом [5].

Дослідження проводили до утворення стійкого золю, коли оптична щільність не змінювалася впродовж 2-3 годин. Таким чином, одержували відносно стійкий золь, ха-

рактерний для промислових умов, у яких золі застосовують як затравочні кристали для синтезу жовтого залізоокисного пігменту [4]. За обмірюваними значеннями оптичної щільності турбидиметрическим методом були розраховані характерні розміри часток дисперсної фази за методикою [6] з урахуванням гідратних оболонок і голчастої форми часток гетиту ( $\alpha$ -FeOOH). Після закінчення реакції осади були відфільтровані для вивчення їх складу методом рентгеноструктурного аналізу та колірних характеристик (виміри проводили при джерелі світла «А»).

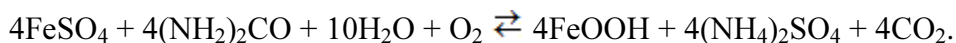
**Результати роботи.** У даній роботі наведені дослідження дисперсних осадів, отриманих трьома способами:

1. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза у присутності аміаку:



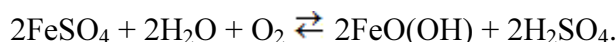
Аміак вводиться в розчин одноразово з розрахунку одержання 10% осаду, синтез необхідно вести за температури 30-40<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. При цьому рН реакційної суміші змінюється від 7 до 3-3,5, що можна вважати закінченням процесу синтезу [7]. Цей метод одержання затравних кристалів є найбільш поширеним у промисловості.

2. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза в 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 випадання осаду. Карбамід повільно гідролізує з утворенням іонів амонію, які слугують нейтралізатором у даному процесі. До того моменту, коли карбамід вступає у реакцію, він вже досить рівномірно розподілений у реакційній середовищі, забезпечуючи дуже м'який режим нейтралізації. Процес необхідно вести за температури 80-90<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину до досягнення рівноваги в системі, яка контролюється виміром концентрації сульфату заліза(II) у розчині. Оптимальною швидкістю подачі карбаміду є 1-2 г/ч на 1 дм<sup>3</sup> реакційного об'єму [8].

3. Термічний гідроліз солей заліза:



Використовуючи отримані рівноважні дані [9], експериментально були встановлені граничні технологічні параметри одержання гетиту гідролізом солей заліза без введення осадника. Процес термічного гідролізу необхідно вести за температури 60-100<sup>0</sup>С з подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину, рН реакційної суміші 2,5-3,5. Час ведення процесу гідролізу визначався досягненням рівноважної концентрації сульфату заліза(II) у розчині.

На рис.1 представлено порівняльний аналіз трьох методів одержання пігменту. Усі методи складаються із двох стадій: стадії одержання затравних кристалів і стадії росту часток пігменту. Наведений графік свідчить, що в «аміачному» методі одержання пігменту рН реакційної суміші змінюється на 4 одиниці, що призводить до протікання паралельних реакцій і утворення нецільового продукту. У методах термічного гідролізу і гідролізу в присутності карбаміду рН змінюється незначно, що дозволяє одержати пігмент однорідного складу.

Відомо, що реакція гідролізу карбаміду при 100<sup>0</sup>С протікає практично до кінця приблизно за 260 годин. Таку тривалість процесу можна віднести до недоліків методу. Тому перспективним на сьогоднішній день вважається метод термічного гідролізу, який виключає різкі зміни рН реакційної суміші і протікає за 100-120 хвилин. Так само цей метод можна вважати «безреагентним», що дозволить уникнути аварійних ситуа-

цій, пов'язаних з витоком токсичних речовин (аміаку), і утворення стічних вод багатокомпонентного складу.

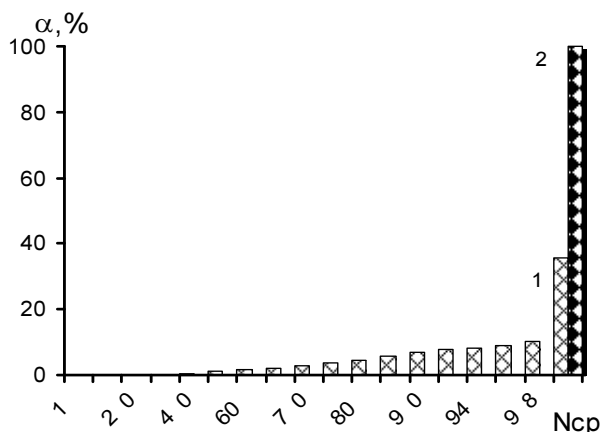


1 – метод гідролізу у присутності аміаку; 2 – метод гідролізу у присутності карбаміду; 3 – метод термічного гідролізу

Рисунок 1 – Зміна рН реакційної суміші у процесі синтезу пігменту

Перспективність методу гідролізу підтверджують залежності, наведені на рис.2, 3. Методом математичного моделювання процесу утворення твердої фази [10] і методом експериментальних досліджень були отримані наступні результати.

На рис.2 представлені залежності розподілу агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами, одержані розрахунковим шляхом ( $N_{\text{ср}}$  – середня кількість часток в агрегаті). З рисунка видно, що при гідролізі у присутності карбаміду утворюються частки з вузьким розподілом часток за розмірами, що дозволяє синтезувати якісний пігмент з високими пігментними властивостями.



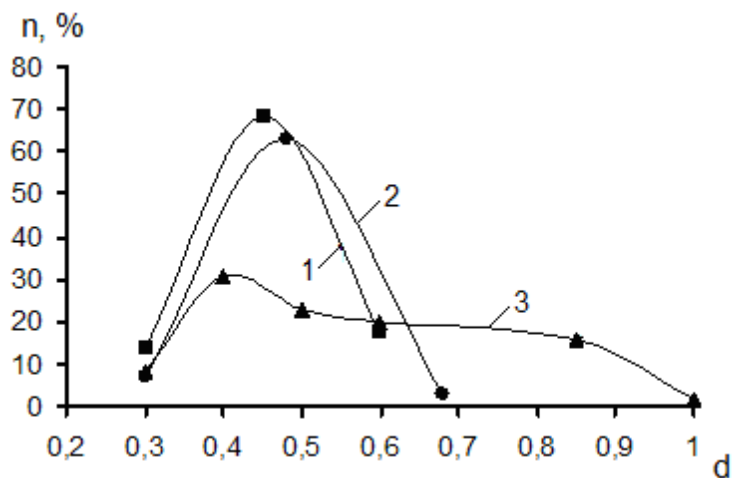
1 – при осадженні аміаком; 2 – при гідролізі з карбамідом

Рисунок 2 – Розподіл агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами

Результати математичного моделювання якісно показали перевагу методу гідролізу, а розроблена математична модель осадження може бути використана для прогнозування й регулювання дисперсного складу твердої фази з метою одержання високоякісних пігментів і інших залізовмісних дисперсних матеріалів.



Теоретичні дослідження були підтверджені експериментально. Був проведений порівняльний дисперсійний аналіз твердої фази, одержаної вищезазначеними методами. У результаті були отримані залежності розподілу часток за розмірами (рис.3), які наочно демонструють переваги методів гідролізу для одержання гідроксиду заліза(III).



1 – при термічному гідролізі; 2 – при гідролізі у присутності карбаміду;  
3 – при осадженні аміаком

Рисунок 3 – Залежності розподілу агрегатів гідроксиду заліза(III) за розмірами (d, мкм)

Залежність (рис.3) 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.

На другому етапі досліджень було визначено склад, структуру та колірні характеристики затравних кристалів пігменту, одержаних методом термічного гідролізу, для доведення можливості використання даного методу у виробництві якісного продукту.

Дані електронномікроскопічного аналізу показали, що характер морфології гідроксиду заліза(III), синтезованого методом термічного гідролізу, зберігається, частки мають голчасту форму, характерну для жовтого залізоокисного пігменту. Проведений рентгенівський аналіз зразків показав (рис.4), що порошкоподібні осадки включають гідроксид заліза(III), характерний для жовтого залізоокисного пігменту.

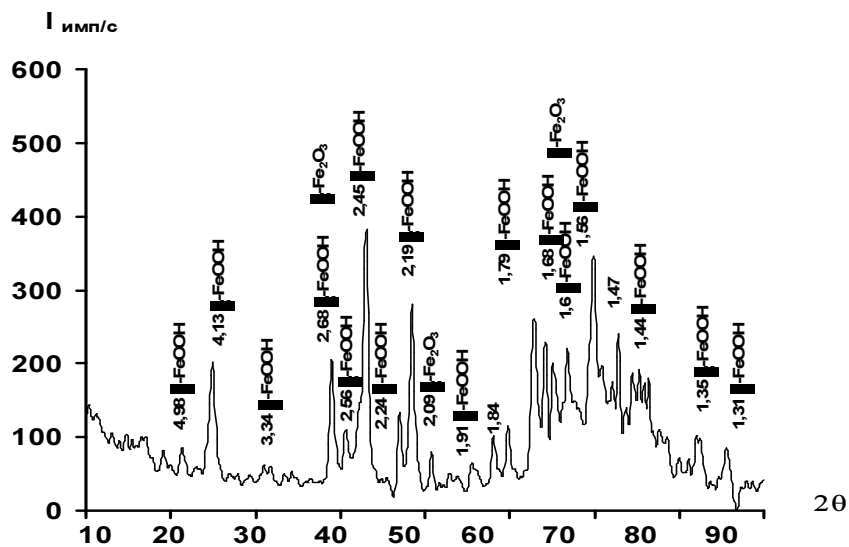


Рисунок 4 – Рентгенограма зразку дисперсної фази одержаної методом термогідролізу

Візуальна характеристика одержаного осаду показує, що отриманий продукт має яскравий жовтий колір та відповідає кольору жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Інструментальне дослідження колірних характеристик синтезованого гідроксиду заліза(III) показало (табл.1), що досліджувані зразки за кольором близькі до заводського жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Колірний тон відповідає жовтому кольору (580-595 нм).

Таблиця 1 – Колірні характеристики

Зразок	Координати кольору			Координати кольорості		Чистота кольору, %	Колірний тон, нм
	X	Y	Z	X	Y		
Ж-0	55,55	45,93	6,643	0,5137	0,4248	55	589
Лаборат. зразок	57,29	46,87	7,897	0,5175	0,4178	55	588

**Висновки.** При термічному гідролізі за рахунок рівномірного прогріву реакційного середовища вдається виключити локальні пересичення в системі, а доборою температури й концентрації вихідного розчину досягти оптимальних умов для одержання якісного продукту. Проведені дослідження з вивчення продуктів гідролізу показали можливість одержання осадів гідроксиду заліза(III) з вузьким розподілом часток за розмірами. Одержані дані з електронномікроскопічного, рентгеноструктурного аналізу та аналізу кольору показує можливість застосування термічного гідролізу на першій стадії синтезу жовтого залізоокисного пігменту.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Фолкер Шнайдер. Железоокисные пигменты компании Lanxess / Фолкер Шнайдер // The Chemical Journal. – 2009. – № 3. – С.44-47.
2. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А.Шабанова, В.В.Попов. – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2006. – 309с.
3. Біленький Е.Ф. Хімія й технологія пігментів / Е.Ф.Біленький, І.В.Рискин. – Л.: Хімія, 1974. – 656с.
4. Клещев Д.Г. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах / Клещев Д.Г., Шейкман А.И., Плетнев Р.Н. – Свердловск: УрО АН СССР, 1990. – 276с.
5. Алексеев В.Н. Количественный анализ / Алексеев В.Н. – М.: Химия, 1972. – 504с.
6. Лабораторні роботи й завдання по колоїдній хімії / під ред. Ю.Г.Фролова й А.С.Гродського. – М.: Хімія, 1986. – 216с.
7. Горловский И.А. Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов / Горловский И.А., Бочарова А.М., Суворова В.Д. – Л.: Химия, 1978. – 224с.
8. Мельников Б.И. Дослідження кінетики гомогенного гідролізу сульфату заліза(II) за наявності карбаміду / Мельников Б.І., Василенко І.А., Астрелін І.М. // Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». – 2008. – № 3. – С.130-134.
9. Василенко И.А. Исследование условий образования золя гидроксида железа(III) в буферных растворах сульфата железа(II) / И.А.Василенко, Б.И.Мельников, О.И.Полянчиков // Вопросы химии и химической технологии.– 2010. – №2. – С.93-98.
10. 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.

Надійшла до редколегії 27.09.02011.

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

## ДОСЛІДЖЕННЯ СТАДІЇ ОДЕРЖАННЯ ЗАТРАВНИХ КРИСТАЛІВ ЖОВТОГО ЗАЛІЗОКИСНОГО ПІГМЕНТУ

**Вступ.** Сьогодні синтетичні оксиди є найбільшою групою кольорових пігментів по обсягах споживання. Причиною настільки широкого поширення залізоокисних пігментів стала їхня доступність, простота використання, широка колірна палітра, стійкість до зовнішніх впливів і сумісність із багатьма матеріалами, включаючи пластмаси й бетон [1].

Найпоширенішою схемою одержання синтетичних залізоокисних пігментів є двостадійний технологічний процес із одержанням затравки у вигляді сполук заліза(III) і її подальший ріст шляхом поступової нейтралізації й окиснення реакційної маси [2, 3].

Фізичні властивості та фарбувальна здатність готового продукту 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 із заданими властивостями визначає якість одержаних затравних кристалів у вигляді високодисперсного осаду [2, 3].

Осади гідроксиду заліза(III) утворюються в результаті гідролізу солей заліза, який включає хімічні реакції утворення ряду проміжних продуктів та утворення твердої фази гідроксиду заліза(III) у вигляді важкорозчинної сполуки. При цьому залежно від умов проведення гідролізу утворюються гідроксиди і оксигідроксиди заліза з різною структурою та дисперсністю [4].

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 вивчений [4].

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

При цьому поставлено завдання: дослідити процес одержання затравних кристалів різними способами, визначити їх дисперсність, морфологію кристалів, чистоту кольору й склад отриманих осадів.

У якості вихідної сировини використовували розчини сульфату заліза(II) (ДСТУ 6881-94) з концентрацією 50-200 г/дм<sup>3</sup>.

Високодисперсний осад гідроксиду заліза(III) одержували в реакторі зі зворотним холодильником при заданій температурі, продуваючи реакційну суміш киснем повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. Утворення осаду фіксували за зміною оптичної щільності реагуючого розчину та зміною вихідної концентрації сульфату заліза(II).

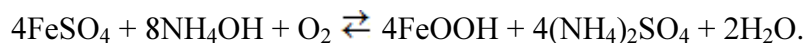
У ході реакції відбиралися проби розчину, у яких за допомогою приладу ФЭК-56М із застосуванням світлофільтра № 8 або № 9 ( $\lambda=620-625$  нм) вимірялася оптична щільність, фіксувалися значення рН реакційної суміші за допомогою іоніміру та визначалася концентрація сульфату заліза(II) перманганатометричним методом [5].

Дослідження проводили до утворення стійкого золю, коли оптична щільність не змінювалася впродовж 2-3 годин. Таким чином, одержували відносно стійкий золь, ха-

рактерний для промислових умов, у яких золі застосовують як затравочні кристали для синтезу жовтого залізоокисного пігменту [4]. За обмірюваними значеннями оптичної щільності турбидиметрическим методом були розраховані характерні розміри часток дисперсної фази за методикою [6] з урахуванням гідратних оболонок і голчастої форми часток гетиту ( $\alpha$ -FeOOH). Після закінчення реакції осади були відфільтровані для вивчення їх складу методом рентгеноструктурного аналізу та колірних характеристик (виміри проводили при джерелі світла «А»).

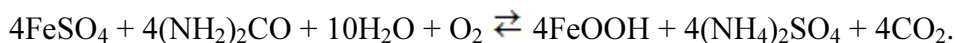
**Результати роботи.** У даній роботі наведені дослідження дисперсних осадів, отриманих трьома способами:

1. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза у присутності аміаку:



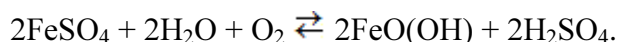
Аміак вводиться в розчин одноразово з розрахунку одержання 10% осаду, синтез необхідно вести за температури 30-40<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. При цьому рН реакційної суміші змінюється від 7 до 3-3,5, що можна вважати закінченням процесу синтезу [7]. Цей метод одержання затравних кристалів є найбільш поширеним у промисловості.

2. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза в 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 випадання осаду. Карбамід повільно гідролізує з утворенням іонів амонію, які слугують нейтралізатором у даному процесі. До того моменту, коли карбамід вступає у реакцію, він вже досить рівномірно розподілений у реакційній середовищі, забезпечуючи дуже м'який режим нейтралізації. Процес необхідно вести за температури 80-90<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину до досягнення рівноваги в системі, яка контролюється виміром концентрації сульфату заліза(II) у розчині. Оптимальною швидкістю подачі карбаміду є 1-2 г/ч на 1 дм<sup>3</sup> реакційного об'єму [8].

3. Термічний гідроліз солей заліза:



Використовуючи отримані рівноважні дані [9], експериментально були встановлені граничні технологічні параметри одержання гетиту гідролізом солей заліза без введення осадника. Процес термічного гідролізу необхідно вести за температури 60-100<sup>0</sup>С з подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину, рН реакційної суміші 2,5-3,5. Час ведення процесу гідролізу визначався досягненням рівноважної концентрації сульфату заліза(II) у розчині.

На рис.1 представлено порівняльний аналіз трьох методів одержання пігменту. Усі методи складаються із двох стадій: стадії одержання затравних кристалів і стадії росту часток пігменту. Наведений графік свідчить, що в «аміачному» методі одержання пігменту рН реакційної суміші змінюється на 4 одиниці, що призводить до протікання паралельних реакцій і утворення нецільового продукту. У методах термічного гідролізу і гідролізу в присутності карбаміду рН змінюється незначно, що дозволяє одержати пігмент однорідного складу.

Відомо, що реакція гідролізу карбаміду при 100<sup>0</sup>С протікає практично до кінця приблизно за 260 годин. Таку тривалість процесу можна віднести до недоліків методу. Тому перспективним на сьогоднішній день вважається метод термічного гідролізу, який виключає різкі зміни рН реакційної суміші і протікає за 100-120 хвилин. Так само цей метод можна вважати «безреагентним», що дозволить уникнути аварійних ситуа-

цій, пов'язаних з витоком токсичних речовин (аміаку), і утворення стічних вод багатокомпонентного складу.

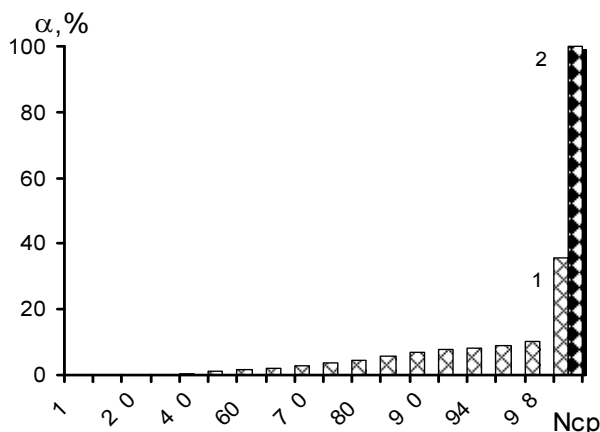


1 – метод гідролізу у присутності аміаку; 2 – метод гідролізу у присутності карбаміду; 3 – метод термічного гідролізу

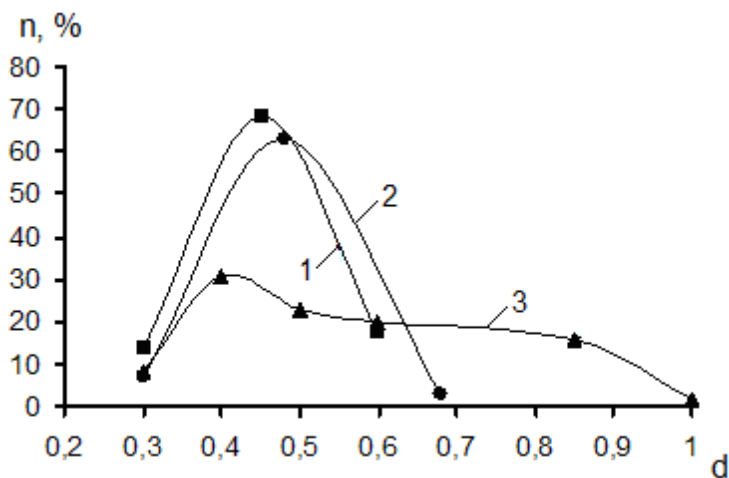
Рисунок 1 – Зміна рН реакційної суміші у процесі синтезу пігменту

Перспективність методу гідролізу підтверджують залежності, наведені на рис.2, 3. Методом математичного моделювання процесу утворення твердої фази [10] і методом експериментальних досліджень були отримані наступні результати.

На рис.2 представлені залежності розподілу агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами, одержані розрахунковим шляхом ( $N_{\text{ср}}$  – середня кількість часток в агрегаті). З рисунка видно, що при гідролізі у присутності карбаміду утворюються частки з вузьким розподілом часток за розмірами, що дозволяє синтезувати якісний пігмент з високими пігментними властивостями.



Теоретичні дослідження були підтверджені експериментально. Був проведений порівняльний дисперсійний аналіз твердої фази, одержаної вищезазначеними методами. У результаті були отримані залежності розподілу часток за розмірами (рис.3), які наочно демонструють переваги методів гідролізу для одержання гідроксиду заліза(III).



1 – при термічному гідролізі; 2 – при гідролізі у присутності карбаміду;  
3 – при осадженні аміаком

Рисунок 3 – Залежності розподілу агрегатів гідроксиду заліза(III) за розмірами (d, мкм)

Залежність (рис.3) 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.

На другому етапі досліджень було визначено склад, структуру та колірні характеристики затравних кристалів пігменту, одержаних методом термічного гідролізу, для доведення можливості використання даного методу у виробництві якісного продукту.

Дані електронномікроскопічного аналізу показали, що характер морфології гідроксиду заліза(III), синтезованого методом термічного гідролізу, зберігається, частки мають голчасту форму, характерну для жовтого залізоокисного пігменту. Проведений рентгенівський аналіз зразків показав (рис.4), що порошкоподібні осадки включають гідроксид заліза(III), характерний для жовтого залізоокисного пігменту.

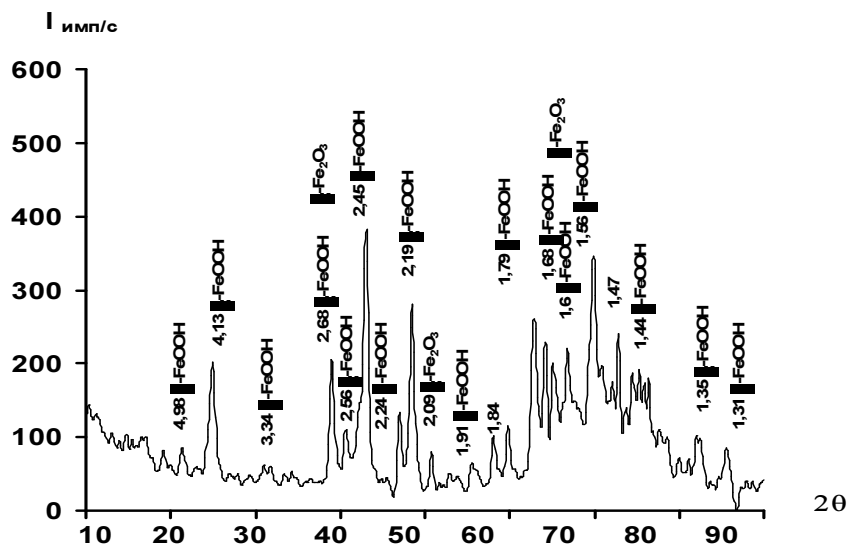


Рисунок 4 – Рентгенограма зразку дисперсної фази одержаної методом термогідролізу

Візуальна характеристика одержаного осаду показує, що отриманий продукт має яскравий жовтий колір та відповідає кольору жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Інструментальне дослідження колірних характеристик синтезованого гідроксиду заліза(III) показало (табл.1), що досліджувані зразки за кольором близькі до заводського жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Колірний тон відповідає жовтому кольору (580-595 нм).

Таблиця 1 – Колірні характеристики

Зразок	Координати кольору			Координати кольорості		Чистота кольору, %	Колірний тон, нм
	X	Y	Z	X	Y		
Ж-0	55,55	45,93	6,643	0,5137	0,4248	55	589
Лаборат. зразок	57,29	46,87	7,897	0,5175	0,4178	55	588

**Висновки.** При термічному гідролізі за рахунок рівномірного прогріву реакційного середовища вдається виключити локальні пересичення в системі, а добром температури й концентрації вихідного розчину досягти оптимальних умов для одержання якісного продукту. Проведені дослідження з вивчення продуктів гідролізу показали можливість одержання осадів гідроксиду заліза(III) з вузьким розподілом часток за розмірами. Одержані дані з електронномікроскопічного, рентгеноструктурного аналізу та аналізу кольору показами можливість застосування термічного гідролізу на першій стадії синтезу жовтого залізоокисного пігменту.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Фолкер Шнайдер. Железоокисные пигменты компании Lanxess / Фолкер Шнайдер // The Chemical Journal. – 2009. – № 3. – С.44-47.
2. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А.Шабанова, В.В.Попов. – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2006. – 309с.
3. Біленький Е.Ф. Хімія й технологія пігментів / Е.Ф.Біленький, І.В.Рискин. – Л.: Хімія, 1974. – 656с.
4. Клещев Д.Г. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах / Клещев Д.Г., Шейкман А.И., Плетнев Р.Н. – Свердловск: УрО АН СССР, 1990. – 276с.
5. Алексеев В.Н. Количественный анализ / Алексеев В.Н. – М.: Химия, 1972. – 504с.
6. Лабораторні роботи й завдання по колоїдній хімії / під ред. Ю.Г.Фролова й А.С.Гродського. – М.: Хімія, 1986. – 216с.
7. Горловский И.А. Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов / Горловский И.А., Бочарова А.М., Суворова В.Д. – Л.: Химия, 1978. – 224с.
8. Мельников Б.И. Дослідження кінетики гомогенного гідролізу сульфату заліза(II) за наявності карбаміду / Мельников Б.І., Василенко І.А., Астрелін І.М. // Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». – 2008. – № 3. – С.130-134.
9. Василенко И.А. Исследование условий образования золя гидроксида железа(III) в буферных растворах сульфата железа(II) / И.А.Василенко, Б.И.Мельников, О.И.Полянчиков // Вопросы химии и химической технологии.– 2010. – №2. – С.93-98.
10. 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.

Надійшла до редколегії 27.09.02011.

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

## ДОСЛІДЖЕННЯ СТАДІЇ ОДЕРЖАННЯ ЗАТРАВНИХ КРИСТАЛІВ ЖОВТОГО ЗАЛІЗОКИСНОГО ПІГМЕНТУ

**Вступ.** Сьогодні синтетичні оксиди є найбільшою групою кольорових пігментів по обсягах споживання. Причиною настільки широкого поширення залізоокисних пігментів стала їхня доступність, простота використання, широка колірна палітра, стійкість до зовнішніх впливів і сумісність із багатьма матеріалами, включаючи пластмаси й бетон [1].

Найпоширенішою схемою одержання синтетичних залізоокисних пігментів є двостадійний технологічний процес із одержанням затравки у вигляді сполук заліза(III) і її подальший ріст шляхом поступової нейтралізації й окиснення реакційної маси [2, 3].

Фізичні властивості та фарбувальна здатність готового продукту 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 із заданими властивостями визначає якість одержаних затравних кристалів у вигляді високодисперсного осаду [2, 3].

Осади гідроксиду заліза(III) утворюються в результаті гідролізу солей заліза, який включає хімічні реакції утворення ряду проміжних продуктів та утворення твердої фази гідроксиду заліза(III) у вигляді важкорозчинної сполуки. При цьому залежно від умов проведення гідролізу утворюються гідроксиди і оксигідроксиди заліза з різною структурою та дисперсністю [4].

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 вивчений [4].

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

При цьому поставлено завдання: дослідити процес одержання затравних кристалів різними способами, визначити їх дисперсність, морфологію кристалів, чистоту кольору й склад отриманих осадів.

У якості вихідної сировини використовували розчини сульфату заліза(II) (ДСТУ 6881-94) з концентрацією 50-200 г/дм<sup>3</sup>.

Високодисперсний осад гідроксиду заліза(III) одержували в реакторі зі зворотним холодильником при заданій температурі, продуваючи реакційну суміш киснем повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. Утворення осаду фіксували за зміною оптичної щільності реагуючого розчину та зміною вихідної концентрації сульфату заліза(II).

У ході реакції відбиралися проби розчину, у яких за допомогою приладу ФЭК-56М із застосуванням світлофільтра № 8 або № 9 ( $\lambda=620-625$  нм) вимірялася оптична щільність, фіксувалися значення рН реакційної суміші за допомогою іоніміру та визначалася концентрація сульфату заліза(II) перманганатометричним методом [5].

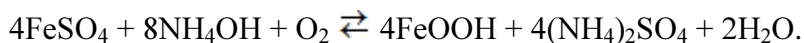
Дослідження проводили до утворення стійкого золю, коли оптична щільність не змінювалася впродовж 2-3 годин. Таким чином, одержували відносно стійкий золь, ха-



рактерний для промислових умов, у яких золі застосовують як затравочні кристали для синтезу жовтого залізоокисного пігменту [4]. За обмірюваними значеннями оптичної щільності турбидиметрическим методом були розраховані характерні розміри часток дисперсної фази за методикою [6] з урахуванням гідратних оболонок і голчастої форми часток гетиту ( $\alpha$ -FeOOH). Після закінчення реакції осади були відфільтровані для вивчення їх складу методом рентгеноструктурного аналізу та колірних характеристик (виміри проводили при джерелі світла «А»).

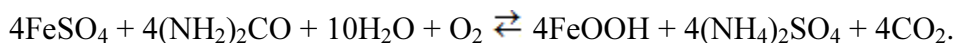
**Результати роботи.** У даній роботі наведені дослідження дисперсних осадів, отриманих трьома способами:

1. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза у присутності аміаку:



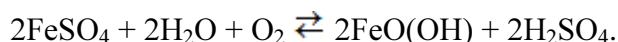
Аміак вводиться в розчин одноразово з розрахунку одержання 10% осаду, синтез необхідно вести за температури 30-40<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. При цьому рН реакційної суміші змінюється від 7 до 3-3,5, що можна вважати закінченням процесу синтезу [7]. Цей метод одержання затравних кристалів є найбільш поширеним у промисловості.

2. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза в 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 випадання осаду. Карбамід повільно гідролізує з утворенням іонів амонію, які слугують нейтралізатором у даному процесі. До того моменту, коли карбамід вступає у реакцію, він вже досить рівномірно розподілений у реакційній середовищі, забезпечуючи дуже м'який режим нейтралізації. Процес необхідно вести за температури 80-90<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину до досягнення рівноваги в системі, яка контролюється виміром концентрації сульфату заліза(II) у розчині. Оптимальною швидкістю подачі карбаміду є 1-2 г/ч на 1 дм<sup>3</sup> реакційного об'єму [8].

3. Термічний гідроліз солей заліза:



Використовуючи отримані рівноважні дані [9], експериментально були встановлені граничні технологічні параметри одержання гетиту гідролізом солей заліза без введення осадника. Процес термічного гідролізу необхідно вести за температури 60-100<sup>0</sup>С з подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину, рН реакційної суміші 2,5-3,5. Час ведення процесу гідролізу визначався досягненням рівноважної концентрації сульфату заліза(II) у розчині.

На рис.1 представлено порівняльний аналіз трьох методів одержання пігменту. Усі методи складаються із двох стадій: стадії одержання затравних кристалів і стадії росту часток пігменту. Наведений графік свідчить, що в «аміачному» методі одержання пігменту рН реакційної суміші змінюється на 4 одиниці, що призводить до протікання паралельних реакцій і утворення нецільового продукту. У методах термічного гідролізу і гідролізу в присутності карбаміду рН змінюється незначно, що дозволяє одержати пігмент однорідного складу.

Відомо, що реакція гідролізу карбаміду при 100<sup>0</sup>С протікає практично до кінця приблизно за 260 годин. Таку тривалість процесу можна віднести до недоліків методу. Тому перспективним на сьогоднішній день вважається метод термічного гідролізу, який виключає різкі зміни рН реакційної суміші і протікає за 100-120 хвилин. Так само цей метод можна вважати «безреагентним», що дозволить уникнути аварійних ситуа-

цій, пов'язаних з витоком токсичних речовин (аміаку), і утворення стічних вод багатокомпонентного складу.

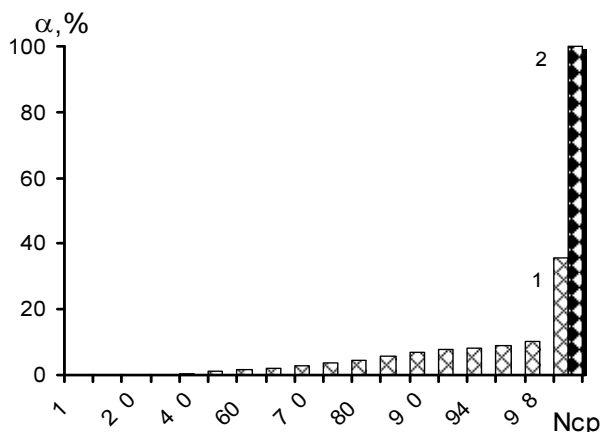


1 – метод гідролізу у присутності аміаку; 2 – метод гідролізу у присутності карбаміду;  
3 – метод термічного гідролізу

Рисунок 1 – Зміна рН реакційної суміші у процесі синтезу пігменту

Перспективність методу гідролізу підтверджують залежності, наведені на рис.2, 3. Методом математичного моделювання процесу утворення твердої фази [10] і методом експериментальних досліджень були отримані наступні результати.

На рис.2 представлені залежності розподілу агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами, одержані розрахунковим шляхом ( $N_{\text{ср}}$  – середня кількість часток в агрегаті). З рисунка видно, що при гідролізі у присутності карбаміду утворюються частки з вузьким розподілом часток за розмірами, що дозволяє синтезувати якісний пігмент з високими пігментними властивостями.

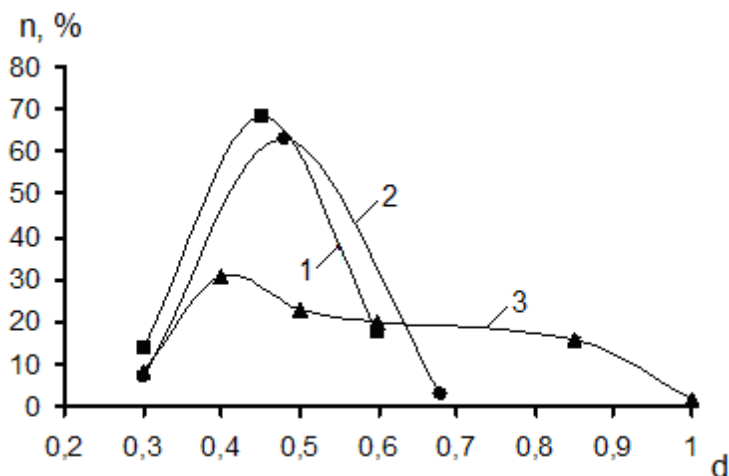


1 – при осадженні аміаком; 2 – при гідролізі з карбамідом

Рисунок 2 – Розподіл агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами

Результати математичного моделювання якісно показали перевагу методу гідролізу, а розроблена математична модель осадження може бути використана для прогнозування й регулювання дисперсного складу твердої фази з метою одержання високоякісних пігментів і інших залізовмісних дисперсних матеріалів.

Теоретичні дослідження були підтверджені експериментально. Був проведений порівняльний дисперсійний аналіз твердої фази, одержаної вищезазначеними методами. У результаті були отримані залежності розподілу часток за розмірами (рис.3), які наочно демонструють переваги методів гідролізу для одержання гідроксиду заліза(III).



1 – при термічному гідролізі; 2 – при гідролізі у присутності карбаміду;  
3 – при осадженні аміаком

Рисунок 3 – Залежності розподілу агрегатів гідроксиду заліза(III) за розмірами (d, мкм)

Залежність (рис.3) 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.

На другому етапі досліджень було визначено склад, структуру та колірні характеристики затравних кристалів пігменту, одержаних методом термічного гідролізу, для доведення можливості використання даного методу у виробництві якісного продукту.

Дані електронномікроскопічного аналізу показали, що характер морфології гідроксиду заліза(III), синтезованого методом термічного гідролізу, зберігається, частки мають голчасту форму, характерну для жовтого залізоокисного пігменту. Проведений рентгенівський аналіз зразків показав (рис.4), що порошкоподібні осадки включають гідроксид заліза(III), характерний для жовтого залізоокисного пігменту.

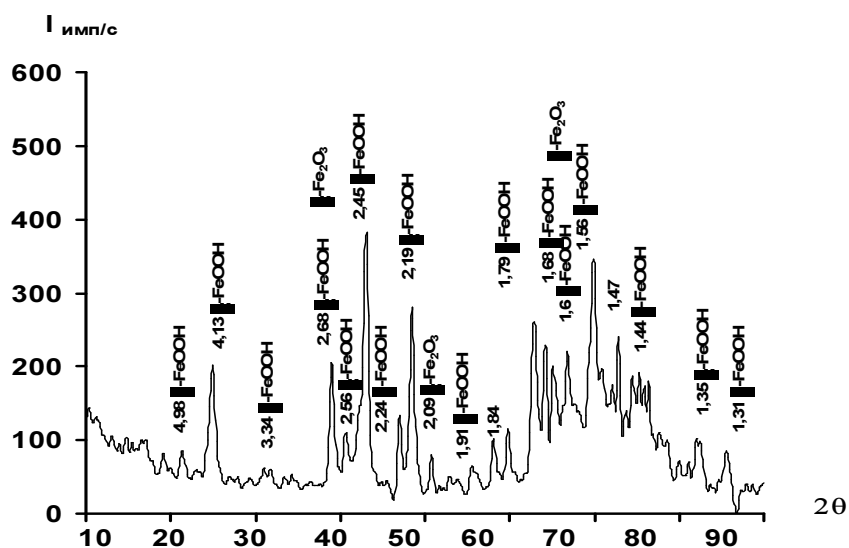


Рисунок 4 – Рентгенограма зразку дисперсної фази одержаної методом термогідролізу

Візуальна характеристика одержаного осаду показує, що отриманий продукт має яскравий жовтий колір та відповідає кольору жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Інструментальне дослідження колірних характеристик синтезованого гідроксиду заліза(III) показало (табл.1), що досліджувані зразки за кольором близькі до заводського жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Колірний тон відповідає жовтому кольору (580-595 нм).

Таблиця 1 – Колірні характеристики

Зразок	Координати кольору			Координати кольорості		Чистота кольору, %	Колірний тон, нм
	X	Y	Z	X	Y		
Ж-0	55,55	45,93	6,643	0,5137	0,4248	55	589
Лаборат. зразок	57,29	46,87	7,897	0,5175	0,4178	55	588

**Висновки.** При термічному гідролізі за рахунок рівномірного прогріву реакційного середовища вдається виключити локальні пересичення в системі, а добром температури й концентрації вихідного розчину досягти оптимальних умов для одержання якісного продукту. Проведені дослідження з вивчення продуктів гідролізу показали можливість одержання осадів гідроксиду заліза(III) з вузьким розподілом часток за розмірами. Одержані дані з електронномікроскопічного, рентгеноструктурного аналізу та аналізу кольору показами можливість застосування термічного гідролізу на першій стадії синтезу жовтого залізоокисного пігменту.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Фолкер Шнайдер. Железоокисные пигменты компании Lanxess / Фолкер Шнайдер // The Chemical Journal. – 2009. – № 3. – С.44-47.
2. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А.Шабанова, В.В.Попов. – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2006. – 309с.
3. Біленький Е.Ф. Хімія й технологія пігментів / Е.Ф.Біленький, І.В.Рискин. – Л.: Хімія, 1974. – 656с.
4. Клещев Д.Г. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах / Клещев Д.Г., Шейкман А.И., Плетнев Р.Н. – Свердловск: УрО АН СССР, 1990. – 276с.
5. Алексеев В.Н. Количественный анализ / Алексеев В.Н. – М.: Химия, 1972. – 504с.
6. Лабораторні роботи й завдання по колоїдній хімії / під ред. Ю.Г.Фролова й А.С.Гродського. – М.: Хімія, 1986. – 216с.
7. Горловский И.А. Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов / Горловский И.А., Бочарова А.М., Суворова В.Д. – Л.: Химия, 1978. – 224с.
8. Мельников Б.И. Дослідження кінетики гомогенного гідролізу сульфату заліза(II) за наявності карбаміду / Мельников Б.І., Василенко І.А., Астрелін І.М. // Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». – 2008. – № 3. – С.130-134.
9. Василенко И.А. Исследование условий образования золя гидроксида железа(III) в буферных растворах сульфата железа(II) / И.А.Василенко, Б.И.Мельников, О.И.Полянчиков // Вопросы химии и химической технологии.– 2010. – №2. – С.93-98.
10. 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.

Надійшла до редколегії 27.09.02011.

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

## ДОСЛІДЖЕННЯ СТАДІЇ ОДЕРЖАННЯ ЗАТРАВНИХ КРИСТАЛІВ ЖОВТОГО ЗАЛІЗОКИСНОГО ПІГМЕНТУ

**Вступ.** Сьогодні синтетичні оксиди є найбільшою групою кольорових пігментів по обсягах споживання. Причиною настільки широкого поширення залізоокисних пігментів стала їхня доступність, простота використання, широка колірна палітра, стійкість до зовнішніх впливів і сумісність із багатьма матеріалами, включаючи пластмаси й бетон [1].

Найпоширенішою схемою одержання синтетичних залізоокисних пігментів є двостадійний технологічний процес із одержанням затравки у вигляді сполук заліза(III) і її подальший ріст шляхом поступової нейтралізації й окиснення реакційної маси [2, 3].

Фізичні властивості та фарбувальна здатність готового продукту 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 із заданими властивостями визначає якість одержаних затравних кристалів у вигляді високодисперсного осаду [2, 3].

Осади гідроксиду заліза(III) утворюються в результаті гідролізу солей заліза, який включає хімічні реакції утворення ряду проміжних продуктів та утворення твердої фази гідроксиду заліза(III) у вигляді важкорозчинної сполуки. При цьому залежно від умов проведення гідролізу утворюються гідроксиди і оксигідроксиди заліза з різною структурою та дисперсністю [4].

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 вивчений [4].

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

При цьому поставлено завдання: дослідити процес одержання затравних кристалів різними способами, визначити їх дисперсність, морфологію кристалів, чистоту кольору й склад отриманих осадів.

У якості вихідної сировини використовували розчини сульфату заліза(II) (ДСТУ 6881-94) з концентрацією 50-200 г/дм<sup>3</sup>.

Високодисперсний осад гідроксиду заліза(III) одержували в реакторі зі зворотним холодильником при заданій температурі, продуваючи реакційну суміш киснем повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. Утворення осаду фіксували за зміною оптичної щільності реагуючого розчину та зміною вихідної концентрації сульфату заліза(II).

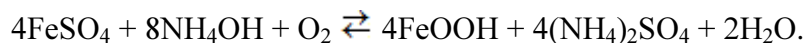
У ході реакції відбиралися проби розчину, у яких за допомогою приладу ФЭК-56М із застосуванням світлофільтра № 8 або № 9 ( $\lambda=620-625$  нм) вимірялася оптична щільність, фіксувалися значення рН реакційної суміші за допомогою іоніміру та визначалася концентрація сульфату заліза(II) перманганатометричним методом [5].

Дослідження проводили до утворення стійкого золю, коли оптична щільність не змінювалася впродовж 2-3 годин. Таким чином, одержували відносно стійкий золь, ха-

рактерний для промислових умов, у яких золі застосовують як затравочні кристали для синтезу жовтого залізоокисного пігменту [4]. За обмірюваними значеннями оптичної щільності турбидиметрическим методом були розраховані характерні розміри часток дисперсної фази за методикою [6] з урахуванням гідратних оболонок і голчастої форми часток гетиту ( $\alpha$ -FeOOH). Після закінчення реакції осади були відфільтровані для вивчення їх складу методом рентгеноструктурного аналізу та колірних характеристик (виміри проводили при джерелі світла «А»).

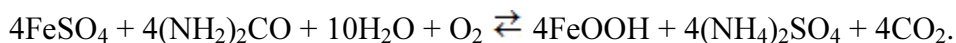
**Результати роботи.** У даній роботі наведені дослідження дисперсних осадів, отриманих трьома способами:

1. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза у присутності аміаку:



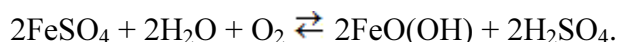
Аміак вводиться в розчин одноразово з розрахунку одержання 10% осаду, синтез необхідно вести за температури 30-40<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. При цьому рН реакційної суміші змінюється від 7 до 3-3,5, що можна вважати закінченням процесу синтезу [7]. Цей метод одержання затравних кристалів є найбільш поширеним у промисловості.

2. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза в 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 випадання осаду. Карбамід повільно гідролізує з утворенням іонів амонію, які слугують нейтралізатором у даному процесі. До того моменту, коли карбамід вступає у реакцію, він вже досить рівномірно розподілений у реакційній середовищі, забезпечуючи дуже м'який режим нейтралізації. Процес необхідно вести за температури 80-90<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину до досягнення рівноваги в системі, яка контролюється виміром концентрації сульфату заліза(II) у розчині. Оптимальною швидкістю подачі карбаміду є 1-2 г/ч на 1 дм<sup>3</sup> реакційного об'єму [8].

3. Термічний гідроліз солей заліза:



Використовуючи отримані рівноважні дані [9], експериментально були встановлені граничні технологічні параметри одержання гетиту гідролізом солей заліза без введення осадника. Процес термічного гідролізу необхідно вести за температури 60-100<sup>0</sup>С з подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину, рН реакційної суміші 2,5-3,5. Час ведення процесу гідролізу визначався досягненням рівноважної концентрації сульфату заліза(II) у розчині.

На рис.1 представлено порівняльний аналіз трьох методів одержання пігменту. Усі методи складаються із двох стадій: стадії одержання затравних кристалів і стадії росту часток пігменту. Наведений графік свідчить, що в «аміачному» методі одержання пігменту рН реакційної суміші змінюється на 4 одиниці, що призводить до протікання паралельних реакцій і утворення нецільового продукту. У методах термічного гідролізу і гідролізу в присутності карбаміду рН змінюється незначно, що дозволяє одержати пігмент однорідного складу.

Відомо, що реакція гідролізу карбаміду при 100<sup>0</sup>С протікає практично до кінця приблизно за 260 годин. Таку тривалість процесу можна віднести до недоліків методу. Тому перспективним на сьогоднішній день вважається метод термічного гідролізу, який виключає різкі зміни рН реакційної суміші і протікає за 100-120 хвилин. Так само цей метод можна вважати «безреагентним», що дозволить уникнути аварійних ситуа-

цій, пов'язаних з витоком токсичних речовин (аміаку), і утворення стічних вод багатокомпонентного складу.

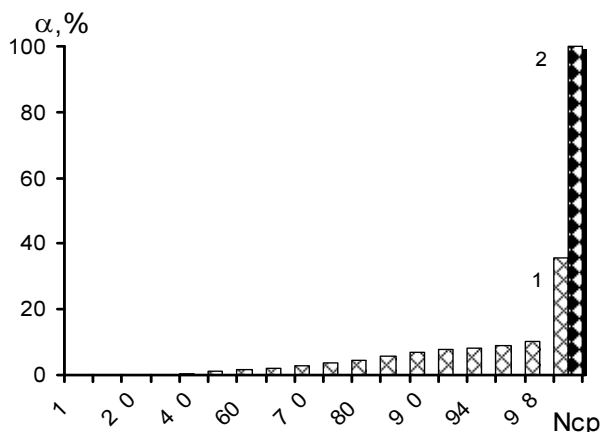


1 – метод гідролізу у присутності аміаку; 2 – метод гідролізу у присутності карбаміду;  
3 – метод термічного гідролізу

Рисунок 1 – Зміна рН реакційної суміші у процесі синтезу пігменту

Перспективність методу гідролізу підтверджують залежності, наведені на рис.2, 3. Методом математичного моделювання процесу утворення твердої фази [10] і методом експериментальних досліджень були отримані наступні результати.

На рис.2 представлені залежності розподілу агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами, одержані розрахунковим шляхом ( $N_{\text{ср}}$  – середня кількість часток в агрегаті). З рисунка видно, що при гідролізі у присутності карбаміду утворюються частки з вузьким розподілом часток за розмірами, що дозволяє синтезувати якісний пігмент з високими пігментними властивостями.

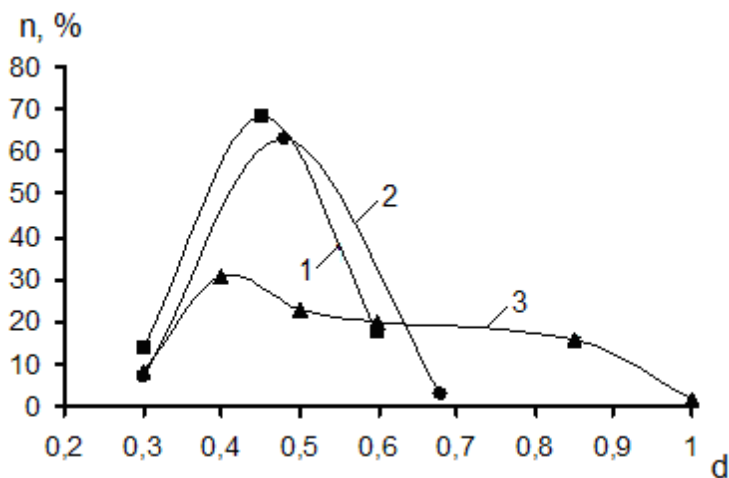


1 – при осадженні аміаком; 2 – при гідролізі з карбамідом

Рисунок 2 – Розподіл агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами

Результати математичного моделювання якісно показали перевагу методу гідролізу, а розроблена математична модель осадження може бути використана для прогнозування й регулювання дисперсного складу твердої фази з метою одержання високоякісних пігментів і інших залізовмісних дисперсних матеріалів.

Теоретичні дослідження були підтверджені експериментально. Був проведений порівняльний дисперсійний аналіз твердої фази, одержаної вищезазначеними методами. У результаті були отримані залежності розподілу часток за розмірами (рис.3), які наочно демонструють переваги методів гідролізу для одержання гідроксиду заліза(III).



1 – при термічному гідролізі; 2 – при гідролізі у присутності карбаміду;  
3 – при осадженні аміаком

Рисунок 3 – Залежності розподілу агрегатів гідроксиду заліза(III) за розмірами (d, мкм)

Залежність (рис.3) 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.

На другому етапі досліджень було визначено склад, структуру та колірні характеристики затравних кристалів пігменту, одержаних методом термічного гідролізу, для доведення можливості використання даного методу у виробництві якісного продукту.

Дані електронномікроскопічного аналізу показали, що характер морфології гідроксиду заліза(III), синтезованого методом термічного гідролізу, зберігається, частки мають голчасту форму, характерну для жовтого залізоокисного пігменту. Проведений рентгенівський аналіз зразків показав (рис.4), що порошкоподібні осадки включають гідроксид заліза(III), характерний для жовтого залізоокисного пігменту.

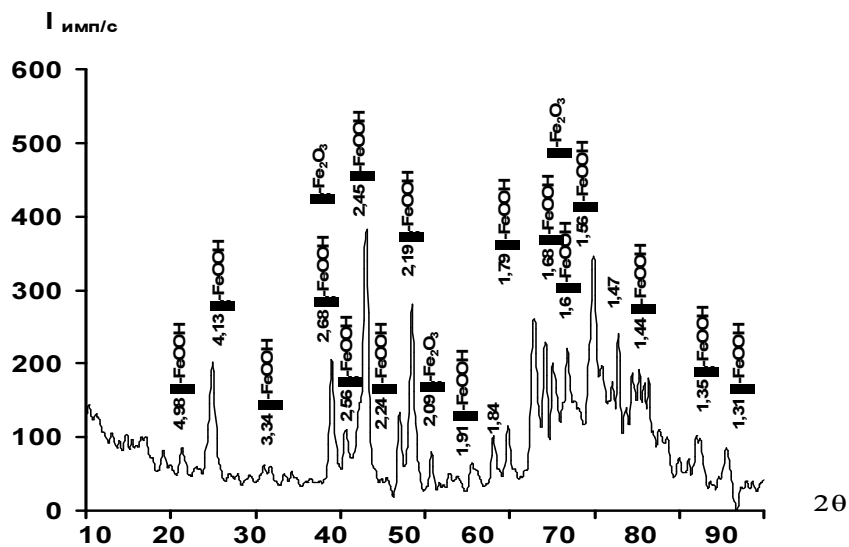


Рисунок 4 – Рентгенограма зразку дисперсної фази одержаної методом термогідролізу



Візуальна характеристика одержаного осаду показує, що отриманий продукт має яскравий жовтий колір та відповідає кольору жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Інструментальне дослідження колірних характеристик синтезованого гідроксиду заліза(III) показало (табл.1), що досліджувані зразки за кольором близькі до заводського жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Колірний тон відповідає жовтому кольору (580-595 нм).

Таблиця 1 – Колірні характеристики

Зразок	Координати кольору			Координати кольорості		Чистота кольору, %	Колірний тон, нм
	X	Y	Z	X	Y		
Ж-0	55,55	45,93	6,643	0,5137	0,4248	55	589
Лаборат. зразок	57,29	46,87	7,897	0,5175	0,4178	55	588

**Висновки.** При термічному гідролізі за рахунок рівномірного прогріву реакційного середовища вдається виключити локальні пересичення в системі, а добром температури й концентрації вихідного розчину досягти оптимальних умов для одержання якісного продукту. Проведені дослідження з вивчення продуктів гідролізу показали можливість одержання осадів гідроксиду заліза(III) з вузьким розподілом часток за розмірами. Одержані дані з електронномікроскопічного, рентгеноструктурного аналізу та аналізу кольору показами можливість застосування термічного гідролізу на першій стадії синтезу жовтого залізоокисного пігменту.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Фолкер Шнайдер. Железоокисные пигменты компании Lanxess / Фолкер Шнайдер // The Chemical Journal. – 2009. – № 3. – С.44-47.
2. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А.Шабанова, В.В.Попов. – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2006. – 309с.
3. Біленький Е.Ф. Хімія й технологія пігментів / Е.Ф.Біленький, І.В.Рискин. – Л.: Хімія, 1974. – 656с.
4. Клещев Д.Г. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах / Клещев Д.Г., Шейкман А.И., Плетнев Р.Н. – Свердловск: УрО АН СССР, 1990. – 276с.
5. Алексеев В.Н. Количественный анализ / Алексеев В.Н. – М.: Химия, 1972. – 504с.
6. Лабораторні роботи й завдання по колоїдній хімії / під ред. Ю.Г.Фролова й А.С.Гродського. – М.: Хімія, 1986. – 216с.
7. Горловский И.А. Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов / Горловский И.А., Бочарова А.М., Суворова В.Д. – Л.: Химия, 1978. – 224с.
8. Мельников Б.И. Дослідження кінетики гомогенного гідролізу сульфату заліза(II) за наявності карбаміду / Мельников Б.І., Василенко І.А., Астрелін І.М. // Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». – 2008. – № 3. – С.130-134.
9. Василенко И.А. Исследование условий образования золя гидроксида железа(III) в буферных растворах сульфата железа(II) / И.А.Василенко, Б.И.Мельников, О.И.Полянчиков // Вопросы химии и химической технологии.– 2010. – №2. – С.93-98.
10. 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.

Надійшла до редколегії 27.09.02011.

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

## ДОСЛІДЖЕННЯ СТАДІЇ ОДЕРЖАННЯ ЗАТРАВНИХ КРИСТАЛІВ ЖОВТОГО ЗАЛІЗОКИСНОГО ПІГМЕНТУ

**Вступ.** Сьогодні синтетичні оксиди є найбільшою групою кольорових пігментів по обсягах споживання. Причиною настільки широкого поширення залізоокисних пігментів стала їхня доступність, простота використання, широка колірна палітра, стійкість до зовнішніх впливів і сумісність із багатьма матеріалами, включаючи пластмаси й бетон [1].

Найпоширенішою схемою одержання синтетичних залізоокисних пігментів є двостадійний технологічний процес із одержанням затравки у вигляді сполук заліза(III) і її подальший ріст шляхом поступової нейтралізації й окиснення реакційної маси [2, 3].

Фізичні властивості та фарбувальна здатність готового продукту 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 із заданими властивостями визначає якість одержаних затравних кристалів у вигляді високодисперсного осаду [2, 3].

Осади гідроксиду заліза(III) утворюються в результаті гідролізу солей заліза, який включає хімічні реакції утворення ряду проміжних продуктів та утворення твердої фази гідроксиду заліза(III) у вигляді важкорозчинної сполуки. При цьому залежно від умов проведення гідролізу утворюються гідроксиди і оксигідроксиди заліза з різною структурою та дисперсністю [4].

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 вивчений [4].

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

При цьому поставлено завдання: дослідити процес одержання затравних кристалів різними способами, визначити їх дисперсність, морфологію кристалів, чистоту кольору й склад отриманих осадів.

У якості вихідної сировини використовували розчини сульфату заліза(II) (ДСТУ 6881-94) з концентрацією 50-200 г/дм<sup>3</sup>.

Високодисперсний осад гідроксиду заліза(III) одержували в реакторі зі зворотним холодильником при заданій температурі, продуваючи реакційну суміш киснем повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. Утворення осаду фіксували за зміною оптичної щільності реагуючого розчину та зміною вихідної концентрації сульфату заліза(II).

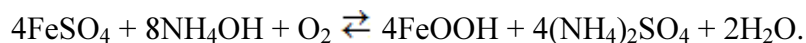
У ході реакції відбиралися проби розчину, у яких за допомогою приладу ФЭК-56М із застосуванням світлофільтра № 8 або № 9 ( $\lambda=620-625$  нм) вимірялася оптична щільність, фіксувалися значення рН реакційної суміші за допомогою іоніміру та визначалася концентрація сульфату заліза(II) перманганатометричним методом [5].

Дослідження проводили до утворення стійкого золю, коли оптична щільність не змінювалася впродовж 2-3 годин. Таким чином, одержували відносно стійкий золь, ха-

рактерний для промислових умов, у яких золі застосовують як затравочні кристали для синтезу жовтого залізоокисного пігменту [4]. За обмірюваними значеннями оптичної щільності турбидиметрическим методом були розраховані характерні розміри часток дисперсної фази за методикою [6] з урахуванням гідратних оболонок і голчастої форми часток гетиту ( $\alpha$ -FeOOH). Після закінчення реакції осади були відфільтровані для вивчення їх складу методом рентгеноструктурного аналізу та колірних характеристик (виміри проводили при джерелі світла «А»).

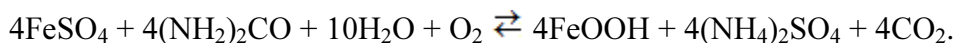
**Результати роботи.** У даній роботі наведені дослідження дисперсних осадів, отриманих трьома способами:

1. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза у присутності аміаку:



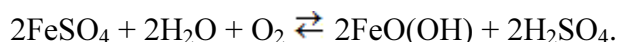
Аміак вводиться в розчин одноразово з розрахунку одержання 10% осаду, синтез необхідно вести за температури 30-40<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. При цьому рН реакційної суміші змінюється від 7 до 3-3,5, що можна вважати закінченням процесу синтезу [7]. Цей метод одержання затравних кристалів є найбільш поширеним у промисловості.

2. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза в 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 випадання осаду. Карбамід повільно гідролізує з утворенням іонів амонію, які слугують нейтралізатором у даному процесі. До того моменту, коли карбамід вступає у реакцію, він вже досить рівномірно розподілений у реакційній середовищі, забезпечуючи дуже м'який режим нейтралізації. Процес необхідно вести за температури 80-90<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину до досягнення рівноваги в системі, яка контролюється виміром концентрації сульфату заліза(II) у розчині. Оптимальною швидкістю подачі карбаміду є 1-2 г/ч на 1 дм<sup>3</sup> реакційного об'єму [8].

3. Термічний гідроліз солей заліза:

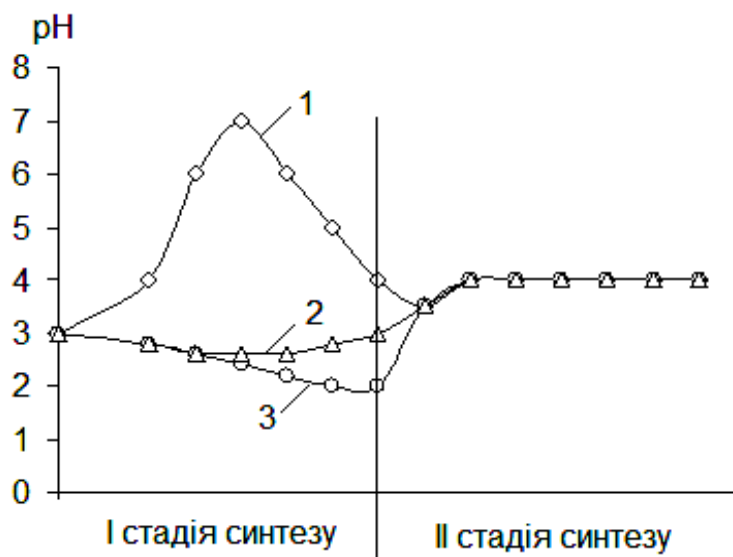


Використовуючи отримані рівноважні дані [9], експериментально були встановлені граничні технологічні параметри одержання гетиту гідролізом солей заліза без введення осадника. Процес термічного гідролізу необхідно вести за температури 60-100<sup>0</sup>С з подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину, рН реакційної суміші 2,5-3,5. Час ведення процесу гідролізу визначався досягненням рівноважної концентрації сульфату заліза(II) у розчині.

На рис.1 представлено порівняльний аналіз трьох методів одержання пігменту. Усі методи складаються із двох стадій: стадії одержання затравних кристалів і стадії росту часток пігменту. Наведений графік свідчить, що в «аміачному» методі одержання пігменту рН реакційної суміші змінюється на 4 одиниці, що призводить до протікання паралельних реакцій і утворення нецільового продукту. У методах термічного гідролізу і гідролізу в присутності карбаміду рН змінюється незначно, що дозволяє одержати пігмент однорідного складу.

Відомо, що реакція гідролізу карбаміду при 100<sup>0</sup>С протікає практично до кінця приблизно за 260 годин. Таку тривалість процесу можна віднести до недоліків методу. Тому перспективним на сьогоднішній день вважається метод термічного гідролізу, який виключає різкі зміни рН реакційної суміші і протікає за 100-120 хвилин. Так само цей метод можна вважати «безреагентним», що дозволить уникнути аварійних ситуа-

цій, пов'язаних з витоком токсичних речовин (аміаку), і утворення стічних вод багатокомпонентного складу.

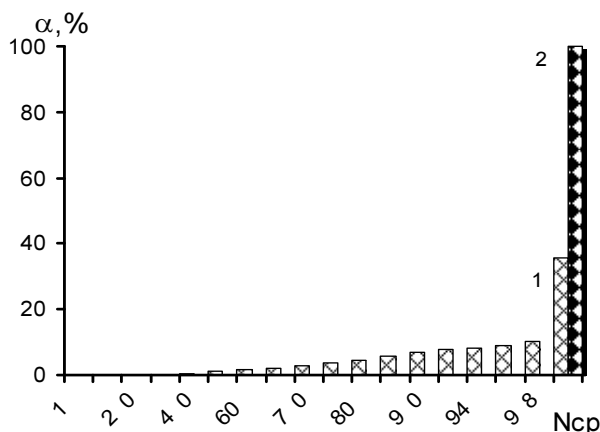


1 – метод гідролізу у присутності аміаку; 2 – метод гідролізу у присутності карбаміду;  
3 – метод термічного гідролізу

Рисунок 1 – Зміна рН реакційної суміші у процесі синтезу пігменту

Перспективність методу гідролізу підтверджують залежності, наведені на рис.2, 3. Методом математичного моделювання процесу утворення твердої фази [10] і методом експериментальних досліджень були отримані наступні результати.

На рис.2 представлені залежності розподілу агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами, одержані розрахунковим шляхом ( $N_{\text{ср}}$  – середня кількість часток в агрегаті). З рисунка видно, що при гідролізі у присутності карбаміду утворюються частки з вузьким розподілом часток за розмірами, що дозволяє синтезувати якісний пігмент з високими пігментними властивостями.

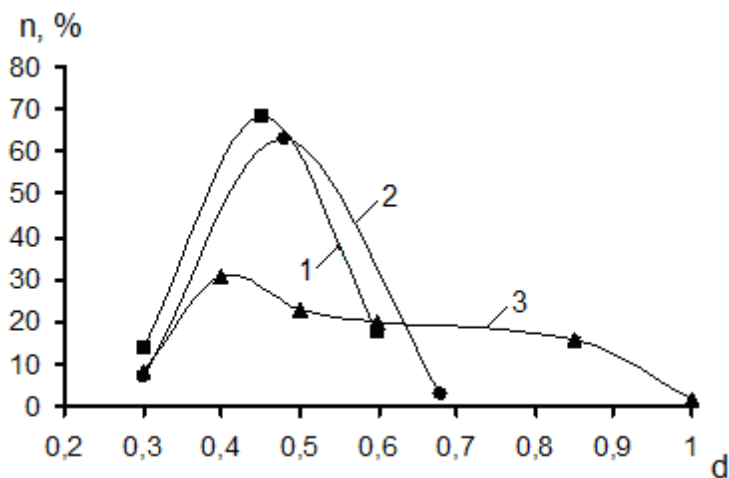


1 – при осадженні аміаком; 2 – при гідролізі з карбамідом

Рисунок 2 – Розподіл агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами

Результати математичного моделювання якісно показали перевагу методу гідролізу, а розроблена математична модель осадження може бути використана для прогнозування й регулювання дисперсного складу твердої фази з метою одержання високоякісних пігментів і інших залізовмісних дисперсних матеріалів.

Теоретичні дослідження були підтверджені експериментально. Був проведений порівняльний дисперсійний аналіз твердої фази, одержаної вищезазначеними методами. У результаті були отримані залежності розподілу часток за розмірами (рис.3), які наочно демонструють переваги методів гідролізу для одержання гідроксиду заліза(III).



1 – при термічному гідролізі; 2 – при гідролізі у присутності карбаміду;  
3 – при осадженні аміаком

Рисунок 3 – Залежності розподілу агрегатів гідроксиду заліза(III) за розмірами (d, мкм)

Залежність (рис.3) 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.

На другому етапі досліджень було визначено склад, структуру та колірні характеристики затравних кристалів пігменту, одержаних методом термічного гідролізу, для доведення можливості використання даного методу у виробництві якісного продукту.

Дані електронномікроскопічного аналізу показали, що характер морфології гідроксиду заліза(III), синтезованого методом термічного гідролізу, зберігається, частки мають голчасту форму, характерну для жовтого залізоокисного пігменту. Проведений рентгенівський аналіз зразків показав (рис.4), що порошкоподібні осадки включають гідроксид заліза(III), характерний для жовтого залізоокисного пігменту.

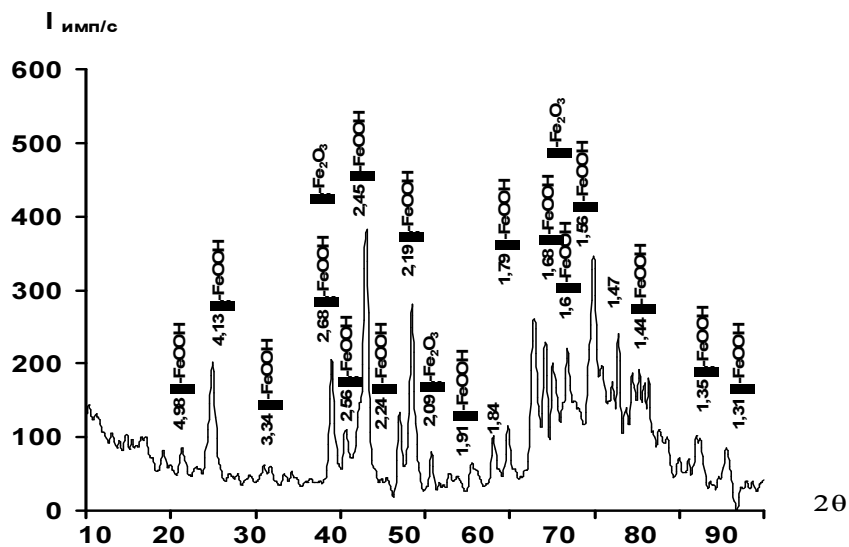


Рисунок 4 – Рентгенограма зразку дисперсної фази одержаної методом термогідролізу

Візуальна характеристика одержаного осаду показує, що отриманий продукт має яскравий жовтий колір та відповідає кольору жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Інструментальне дослідження колірних характеристик синтезованого гідроксиду заліза(III) показало (табл.1), що досліджувані зразки за кольором близькі до заводського жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Колірний тон відповідає жовтому кольору (580-595 нм).

Таблиця 1 – Колірні характеристики

Зразок	Координати кольору			Координати кольорості		Чистота кольору, %	Колірний тон, нм
	X	Y	Z	X	Y		
Ж-0	55,55	45,93	6,643	0,5137	0,4248	55	589
Лаборат. зразок	57,29	46,87	7,897	0,5175	0,4178	55	588

**Висновки.** При термічному гідролізі за рахунок рівномірного прогріву реакційного середовища вдається виключити локальні пересичення в системі, а доборою температури й концентрації вихідного розчину досягти оптимальних умов для одержання якісного продукту. Проведені дослідження з вивчення продуктів гідролізу показали можливість одержання осадів гідроксиду заліза(III) з вузьким розподілом часток за розмірами. Одержані дані з електронномікроскопічного, рентгеноструктурного аналізу та аналізу кольору показують можливість застосування термічного гідролізу на першій стадії синтезу жовтого залізоокисного пігменту.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Фолкер Шнайдер. Железоокисные пигменты компании Lanxess / Фолкер Шнайдер // The Chemical Journal. – 2009. – № 3. – С.44-47.
2. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А.Шабанова, В.В.Попов. – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2006. – 309с.
3. Біленький Е.Ф. Хімія й технологія пігментів / Е.Ф.Біленький, І.В.Рискин. – Л.: Хімія, 1974. – 656с.
4. Клещев Д.Г. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах / Клещев Д.Г., Шейкман А.И., Плетнев Р.Н. – Свердловск: УрО АН СССР, 1990. – 276с.
5. Алексеев В.Н. Количественный анализ / Алексеев В.Н. – М.: Химия, 1972. – 504с.
6. Лабораторні роботи й завдання по колоїдній хімії / під ред. Ю.Г.Фролова й А.С.Гродського. – М.: Хімія, 1986. – 216с.
7. Горловский И.А. Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов / Горловский И.А., Бочарова А.М., Суворова В.Д. – Л.: Химия, 1978. – 224с.
8. Мельников Б.И. Дослідження кінетики гомогенного гідролізу сульфату заліза(II) за наявності карбаміду / Мельников Б.І., Василенко І.А., Астрелін І.М. // Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». – 2008. – № 3. – С.130-134.
9. Василенко И.А. Исследование условий образования золя гидроксида железа(III) в буферных растворах сульфата железа(II) / И.А.Василенко, Б.И.Мельников, О.И.Полянчиков // Вопросы химии и химической технологии.– 2010. – №2. – С.93-98.
10. 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.

Надійшла до редколегії 27.09.02011.

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

## ДОСЛІДЖЕННЯ СТАДІЇ ОДЕРЖАННЯ ЗАТРАВНИХ КРИСТАЛІВ ЖОВТОГО ЗАЛІЗОКИСНОГО ПІГМЕНТУ

**Вступ.** Сьогодні синтетичні оксиди є найбільшою групою кольорових пігментів по обсягах споживання. Причиною настільки широкого поширення залізоокисних пігментів стала їхня доступність, простота використання, широка колірна палітра, стійкість до зовнішніх впливів і сумісність із багатьма матеріалами, включаючи пластмаси й бетон [1].

Найпоширенішою схемою одержання синтетичних залізоокисних пігментів є двостадійний технологічний процес із одержанням затравки у вигляді сполук заліза(III) і її подальший ріст шляхом поступової нейтралізації й окиснення реакційної маси [2, 3].

Фізичні властивості та фарбувальна здатність готового продукту 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 із заданими властивостями визначає якість одержаних затравних кристалів у вигляді високодисперсного осаду [2, 3].

Осади гідроксиду заліза(III) утворюються в результаті гідролізу солей заліза, який включає хімічні реакції утворення ряду проміжних продуктів та утворення твердої фази гідроксиду заліза(III) у вигляді важкорозчинної сполуки. При цьому залежно від умов проведення гідролізу утворюються гідроксиди і оксигідроксиди заліза з різною структурою та дисперсністю [4].

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 вивчений [4].

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

При цьому поставлено завдання: дослідити процес одержання затравних кристалів різними способами, визначити їх дисперсність, морфологію кристалів, чистоту кольору й склад отриманих осадів.

У якості вихідної сировини використовували розчини сульфату заліза(II) (ДСТУ 6881-94) з концентрацією 50-200 г/дм<sup>3</sup>.

Високодисперсний осад гідроксиду заліза(III) одержували в реакторі зі зворотним холодильником при заданій температурі, продуваючи реакційну суміш киснем повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. Утворення осаду фіксували за зміною оптичної щільності реагуючого розчину та зміною вихідної концентрації сульфату заліза(II).

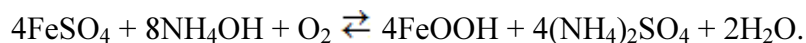
У ході реакції відбиралися проби розчину, у яких за допомогою приладу ФЭК-56М із застосуванням світлофільтра № 8 або № 9 ( $\lambda=620-625$  нм) вимірялася оптична щільність, фіксувалися значення рН реакційної суміші за допомогою іономіру та визначалася концентрація сульфату заліза(II) перманганатометричним методом [5].

Дослідження проводили до утворення стійкого золю, коли оптична щільність не змінювалася впродовж 2-3 годин. Таким чином, одержували відносно стійкий золь, ха-

рактерний для промислових умов, у яких золі застосовують як затравочні кристали для синтезу жовтого залізоокисного пігменту [4]. За обмірюваними значеннями оптичної щільності турбидиметрическим методом були розраховані характерні розміри часток дисперсної фази за методикою [6] з урахуванням гідратних оболонок і голчастої форми часток гетиту ( $\alpha$ -FeOOH). Після закінчення реакції осади були відфільтровані для вивчення їх складу методом рентгеноструктурного аналізу та колірних характеристик (виміри проводили при джерелі світла «А»).

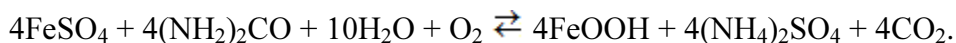
**Результати роботи.** У даній роботі наведені дослідження дисперсних осадів, отриманих трьома способами:

1. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза у присутності аміаку:



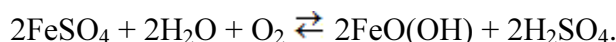
Аміак вводиться в розчин одноразово з розрахунку одержання 10% осаду, синтез необхідно вести за температури 30-40<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. При цьому рН реакційної суміші змінюється від 7 до 3-3,5, що можна вважати закінченням процесу синтезу [7]. Цей метод одержання затравних кристалів є найбільш поширеним у промисловості.

2. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза в 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 випадання осаду. Карбамід повільно гідролізує з утворенням іонів амонію, які слугують нейтралізатором у даному процесі. До того моменту, коли карбамід вступає у реакцію, він вже досить рівномірно розподілений у реакційній середовищі, забезпечуючи дуже м'який режим нейтралізації. Процес необхідно вести за температури 80-90<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину до досягнення рівноваги в системі, яка контролюється виміром концентрації сульфату заліза(II) у розчині. Оптимальною швидкістю подачі карбаміду є 1-2 г/ч на 1 дм<sup>3</sup> реакційного об'єму [8].

3. Термічний гідроліз солей заліза:



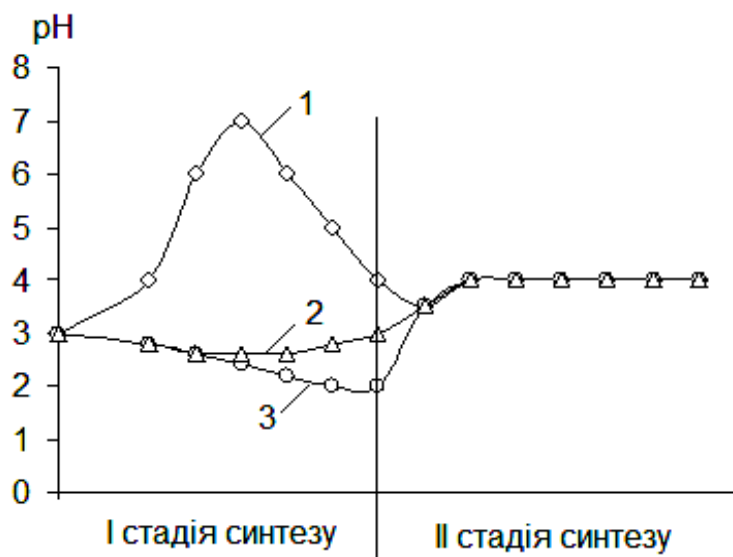
Використовуючи отримані рівноважні дані [9], експериментально були встановлені граничні технологічні параметри одержання гетиту гідролізом солей заліза без введення осадника. Процес термічного гідролізу необхідно вести за температури 60-100<sup>0</sup>С з подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину, рН реакційної суміші 2,5-3,5. Час ведення процесу гідролізу визначався досягненням рівноважної концентрації сульфату заліза(II) у розчині.

На рис.1 представлено порівняльний аналіз трьох методів одержання пігменту. Усі методи складаються із двох стадій: стадії одержання затравних кристалів і стадії росту часток пігменту. Наведений графік свідчить, що в «аміачному» методі одержання пігменту рН реакційної суміші змінюється на 4 одиниці, що призводить до протікання паралельних реакцій і утворення нецільового продукту. У методах термічного гідролізу і гідролізу в присутності карбаміду рН змінюється незначно, що дозволяє одержати пігмент однорідного складу.

Відомо, що реакція гідролізу карбаміду при 100<sup>0</sup>С протікає практично до кінця приблизно за 260 годин. Таку тривалість процесу можна віднести до недоліків методу. Тому перспективним на сьогоднішній день вважається метод термічного гідролізу, який виключає різкі зміни рН реакційної суміші і протікає за 100-120 хвилин. Так само цей метод можна вважати «безреагентним», що дозволить уникнути аварійних ситуа-



цій, пов'язаних з витоком токсичних речовин (аміаку), і утворення стічних вод багатокомпонентного складу.

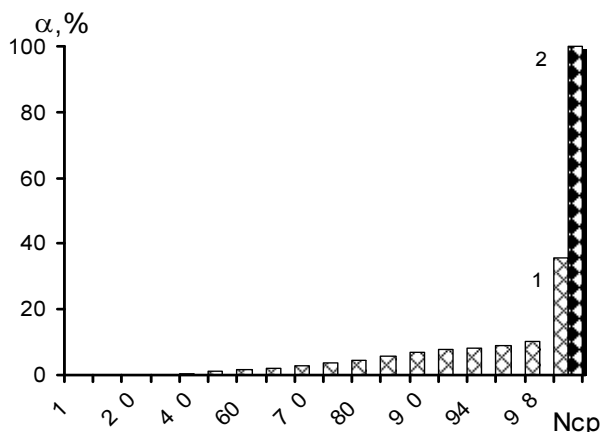


1 – метод гідролізу у присутності аміаку; 2 – метод гідролізу у присутності карбаміду;  
3 – метод термічного гідролізу

Рисунок 1 – Зміна рН реакційної суміші у процесі синтезу пігменту

Перспективність методу гідролізу підтверджують залежності, наведені на рис.2, 3. Методом математичного моделювання процесу утворення твердої фази [10] і методом експериментальних досліджень були отримані наступні результати.

На рис.2 представлені залежності розподілу агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами, одержані розрахунковим шляхом ( $N_{\text{ср}}$  – середня кількість часток в агрегаті). З рисунка видно, що при гідролізі у присутності карбаміду утворюються частки з вузьким розподілом часток за розмірами, що дозволяє синтезувати якісний пігмент з високими пігментними властивостями.

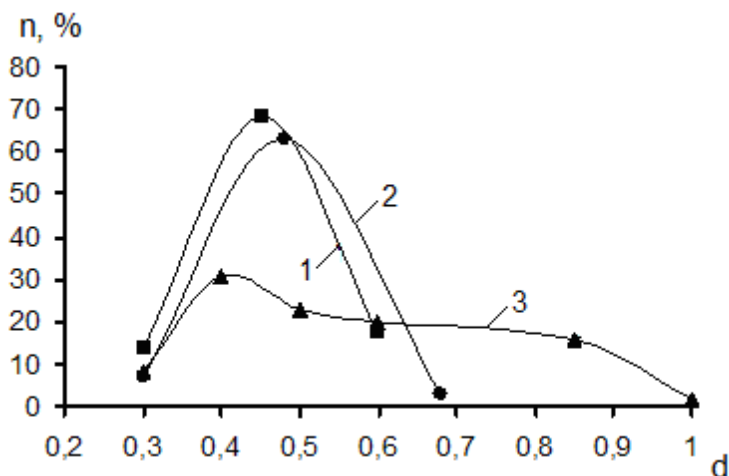


1 – при осадженні аміаком; 2 – при гідролізі з карбамідом

Рисунок 2 – Розподіл агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами

Результати математичного моделювання якісно показали перевагу методу гідролізу, а розроблена математична модель осадження може бути використана для прогнозування й регулювання дисперсного складу твердої фази з метою одержання високоякісних пігментів і інших залізовмісних дисперсних матеріалів.

Теоретичні дослідження були підтверджені експериментально. Був проведений порівняльний дисперсійний аналіз твердої фази, одержаної вищезазначеними методами. У результаті були отримані залежності розподілу часток за розмірами (рис.3), які наочно демонструють переваги методів гідролізу для одержання гідроксиду заліза(III).



1 – при термічному гідролізі; 2 – при гідролізі у присутності карбаміду;  
3 – при осадженні аміаком

Рисунок 3 – Залежності розподілу агрегатів гідроксиду заліза(III) за розмірами (d, мкм)

Залежність (рис.3) 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.

На другому етапі досліджень було визначено склад, структуру та колірні характеристики затравних кристалів пігменту, одержаних методом термічного гідролізу, для доведення можливості використання даного методу у виробництві якісного продукту.

Дані електронномікроскопічного аналізу показали, що характер морфології гідроксиду заліза(III), синтезованого методом термічного гідролізу, зберігається, частки мають голчасту форму, характерну для жовтого залізоокисного пігменту. Проведений рентгенівський аналіз зразків показав (рис.4), що порошкоподібні осадки включають гідроксид заліза(III), характерний для жовтого залізоокисного пігменту.

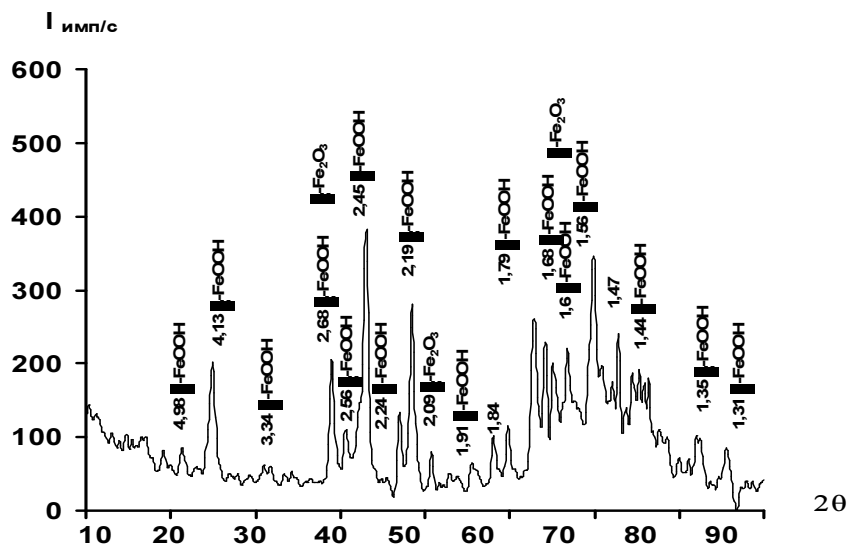


Рисунок 4 – Рентгенограма зразку дисперсної фази одержаної методом термогідролізу

Візуальна характеристика одержаного осаду показує, що отриманий продукт має яскравий жовтий колір та відповідає кольору жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Інструментальне дослідження колірних характеристик синтезованого гідроксиду заліза(III) показало (табл.1), що досліджувані зразки за кольором близькі до заводського жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Колірний тон відповідає жовтому кольору (580-595 нм).

Таблиця 1 – Колірні характеристики

Зразок	Координати кольору			Координати кольорості		Чистота кольору, %	Колірний тон, нм
	X	Y	Z	X	Y		
Ж-0	55,55	45,93	6,643	0,5137	0,4248	55	589
Лаборат. зразок	57,29	46,87	7,897	0,5175	0,4178	55	588

**Висновки.** При термічному гідролізі за рахунок рівномірного прогріву реакційного середовища вдається виключити локальні пересичення в системі, а доборою температури й концентрації вихідного розчину досягти оптимальних умов для одержання якісного продукту. Проведені дослідження з вивчення продуктів гідролізу показали можливість одержання осадів гідроксиду заліза(III) з вузьким розподілом часток за розмірами. Одержані дані з електронномікроскопічного, рентгеноструктурного аналізу та аналізу кольору показують можливість застосування термічного гідролізу на першій стадії синтезу жовтого залізоокисного пігменту.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Фолкер Шнайдер. Железоокисные пигменты компании Lanxess / Фолкер Шнайдер // The Chemical Journal. – 2009. – № 3. – С.44-47.
2. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А.Шабанова, В.В.Попов. – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2006. – 309с.
3. Біленький Е.Ф. Хімія й технологія пігментів / Е.Ф.Біленький, І.В.Рискин. – Л.: Хімія, 1974. – 656с.
4. Клещев Д.Г. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах / Клещев Д.Г., Шейкман А.И., Плетнев Р.Н. – Свердловск: УрО АН СССР, 1990. – 276с.
5. Алексеев В.Н. Количественный анализ / Алексеев В.Н. – М.: Химия, 1972. – 504с.
6. Лабораторні роботи й завдання по колоїдній хімії / під ред. Ю.Г.Фролова й А.С.Гродського. – М.: Хімія, 1986. – 216с.
7. Горловский И.А. Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов / Горловский И.А., Бочарова А.М., Суворова В.Д. – Л.: Химия, 1978. – 224с.
8. Мельников Б.И. Дослідження кінетики гомогенного гідролізу сульфату заліза(II) за наявності карбаміду / Мельников Б.І., Василенко І.А., Астрелін І.М. // Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». – 2008. – № 3. – С.130-134.
9. Василенко И.А. Исследование условий образования золя гидроксида железа(III) в буферных растворах сульфата железа(II) / И.А.Василенко, Б.И.Мельников, О.И.Полянчиков // Вопросы химии и химической технологии.– 2010. – №2. – С.93-98.
10. 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.

Надійшла до редколегії 27.09.02011.

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

## ДОСЛІДЖЕННЯ СТАДІЇ ОДЕРЖАННЯ ЗАТРАВНИХ КРИСТАЛІВ ЖОВТОГО ЗАЛІЗОКИСНОГО ПІГМЕНТУ

**Вступ.** Сьогодні синтетичні оксиди є найбільшою групою кольорових пігментів по обсягах споживання. Причиною настільки широкого поширення залізоокисних пігментів стала їхня доступність, простота використання, широка колірна палітра, стійкість до зовнішніх впливів і сумісність із багатьма матеріалами, включаючи пластмаси й бетон [1].

Найпоширенішою схемою одержання синтетичних залізоокисних пігментів є двостадійний технологічний процес із одержанням затравки у вигляді сполук заліза(III) і її подальший ріст шляхом поступової нейтралізації й окиснення реакційної маси [2, 3].

Фізичні властивості та фарбувальна здатність готового продукту 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 із заданими властивостями визначає якість одержаних затравних кристалів у вигляді високодисперсного осаду [2, 3].

Осади гідроксиду заліза(III) утворюються в результаті гідролізу солей заліза, який включає хімічні реакції утворення ряду проміжних продуктів та утворення твердої фази гідроксиду заліза(III) у вигляді важкорозчинної сполуки. При цьому залежно від умов проведення гідролізу утворюються гідроксиди і оксигідроксиди заліза з різною структурою та дисперсністю [4].

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 вивчений [4].

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

При цьому поставлено завдання: дослідити процес одержання затравних кристалів різними способами, визначити їх дисперсність, морфологію кристалів, чистоту кольору й склад отриманих осадів.

У якості вихідної сировини використовували розчини сульфату заліза(II) (ДСТУ 6881-94) з концентрацією 50-200 г/дм<sup>3</sup>.

Високодисперсний осад гідроксиду заліза(III) одержували в реакторі зі зворотним холодильником при заданій температурі, продуваючи реакційну суміш киснем повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. Утворення осаду фіксували за зміною оптичної щільності реагуючого розчину та зміною вихідної концентрації сульфату заліза(II).

У ході реакції відбиралися проби розчину, у яких за допомогою приладу ФЭК-56М із застосуванням світлофільтра № 8 або № 9 ( $\lambda=620-625$  нм) вимірялася оптична щільність, фіксувалися значення рН реакційної суміші за допомогою іономіру та визначалася концентрація сульфату заліза(II) перманганатометричним методом [5].

Дослідження проводили до утворення стійкого золю, коли оптична щільність не змінювалася впродовж 2-3 годин. Таким чином, одержували відносно стійкий золь, ха-

рактерний для промислових умов, у яких золі застосовують як затравочні кристали для синтезу жовтого залізоокисного пігменту [4]. За обмірюваними значеннями оптичної щільності турбидиметрическим методом були розраховані характерні розміри часток дисперсної фази за методикою [6] з урахуванням гідратних оболонок і голчастої форми часток гетиту ( $\alpha$ -FeOOH). Після закінчення реакції осади були відфільтровані для вивчення їх складу методом рентгеноструктурного аналізу та колірних характеристик (виміри проводили при джерелі світла «А»).

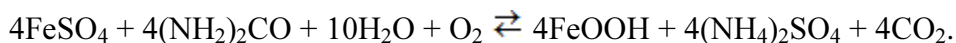
**Результати роботи.** У даній роботі наведені дослідження дисперсних осадів, отриманих трьома способами:

1. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза у присутності аміаку:



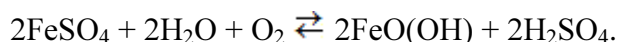
Аміак вводиться в розчин одноразово з розрахунку одержання 10% осаду, синтез необхідно вести за температури 30-40<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. При цьому рН реакційної суміші змінюється від 7 до 3-3,5, що можна вважати закінченням процесу синтезу [7]. Цей метод одержання затравних кристалів є найбільш поширеним у промисловості.

2. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза в 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 випадання осаду. Карбамід повільно гідролізує з утворенням іонів амонію, які слугують нейтралізатором у даному процесі. До того моменту, коли карбамід вступає у реакцію, він вже досить рівномірно розподілений у реакційній середовищі, забезпечуючи дуже м'який режим нейтралізації. Процес необхідно вести за температури 80-90<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину до досягнення рівноваги в системі, яка контролюється виміром концентрації сульфату заліза(II) у розчині. Оптимальною швидкістю подачі карбаміду є 1-2 г/ч на 1 дм<sup>3</sup> реакційного об'єму [8].

3. Термічний гідроліз солей заліза:



Використовуючи отримані рівноважні дані [9], експериментально були встановлені граничні технологічні параметри одержання гетиту гідролізом солей заліза без введення осадника. Процес термічного гідролізу необхідно вести за температури 60-100<sup>0</sup>С з подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину, рН реакційної суміші 2,5-3,5. Час ведення процесу гідролізу визначався досягненням рівноважної концентрації сульфату заліза(II) у розчині.

На рис.1 представлено порівняльний аналіз трьох методів одержання пігменту. Усі методи складаються із двох стадій: стадії одержання затравних кристалів і стадії росту часток пігменту. Наведений графік свідчить, що в «аміачному» методі одержання пігменту рН реакційної суміші змінюється на 4 одиниці, що призводить до протікання паралельних реакцій і утворення нецільового продукту. У методах термічного гідролізу і гідролізу в присутності карбаміду рН змінюється незначно, що дозволяє одержати пігмент однорідного складу.

Відомо, що реакція гідролізу карбаміду при 100<sup>0</sup>С протікає практично до кінця приблизно за 260 годин. Таку тривалість процесу можна віднести до недоліків методу. Тому перспективним на сьогоднішній день вважається метод термічного гідролізу, який виключає різкі зміни рН реакційної суміші і протікає за 100-120 хвилин. Так само цей метод можна вважати «безреагентним», що дозволить уникнути аварійних ситуа-

цій, пов'язаних з витоком токсичних речовин (аміаку), і утворення стічних вод багатокомпонентного складу.

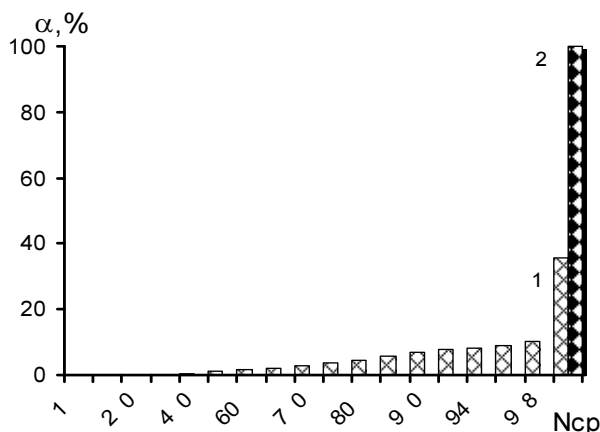


1 – метод гідролізу у присутності аміаку; 2 – метод гідролізу у присутності карбаміду; 3 – метод термічного гідролізу

Рисунок 1 – Зміна рН реакційної суміші у процесі синтезу пігменту

Перспективність методу гідролізу підтверджують залежності, наведені на рис.2, 3. Методом математичного моделювання процесу утворення твердої фази [10] і методом експериментальних досліджень були отримані наступні результати.

На рис.2 представлені залежності розподілу агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами, одержані розрахунковим шляхом ( $N_{\text{ср}}$  – середня кількість часток в агрегаті). З рисунка видно, що при гідролізі у присутності карбаміду утворюються частки з вузьким розподілом часток за розмірами, що дозволяє синтезувати якісний пігмент з високими пігментними властивостями.

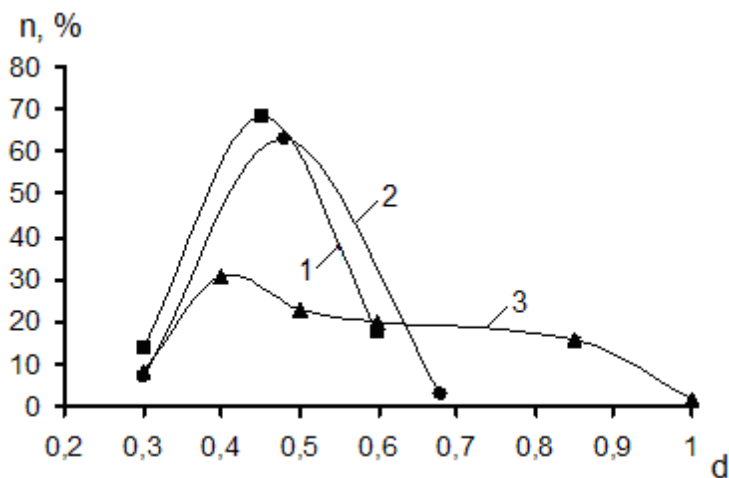


1 – при осадженні аміаком; 2 – при гідролізі з карбамідом

Рисунок 2 – Розподіл агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами

Результати математичного моделювання якісно показали перевагу методу гідролізу, а розроблена математична модель осадження може бути використана для прогнозування й регулювання дисперсного складу твердої фази з метою одержання високоякісних пігментів і інших залізовмісних дисперсних матеріалів.

Теоретичні дослідження були підтверджені експериментально. Був проведений порівняльний дисперсійний аналіз твердої фази, одержаної вищезазначеними методами. У результаті були отримані залежності розподілу часток за розмірами (рис.3), які наочно демонструють переваги методів гідролізу для одержання гідроксиду заліза(III).



1 – при термічному гідролізі; 2 – при гідролізі у присутності карбаміду;  
3 – при осадженні аміаком

Рисунок 3 – Залежності розподілу агрегатів гідроксиду заліза(III) за розмірами (d, мкм)

Залежність (рис.3) 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.

На другому етапі досліджень було визначено склад, структуру та колірні характеристики затравних кристалів пігменту, одержаних методом термічного гідролізу, для доведення можливості використання даного методу у виробництві якісного продукту.

Дані електронномікроскопічного аналізу показали, що характер морфології гідроксиду заліза(III), синтезованого методом термічного гідролізу, зберігається, частки мають голчасту форму, характерну для жовтого залізоокисного пігменту. Проведений рентгенівський аналіз зразків показав (рис.4), що порошкоподібні осадки включають гідроксид заліза(III), характерний для жовтого залізоокисного пігменту.

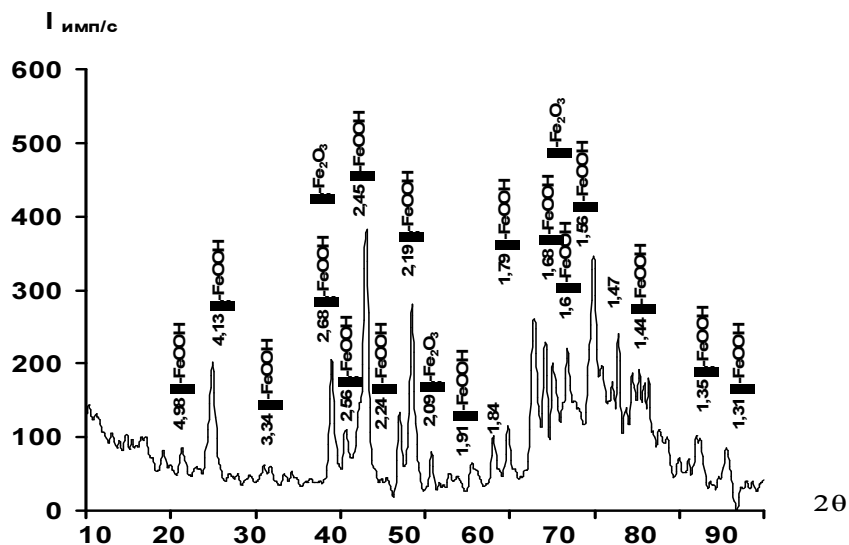


Рисунок 4 – Рентгенограма зразку дисперсної фази одержаної методом термогідролізу

Візуальна характеристика одержаного осаду показує, що отриманий продукт має яскравий жовтий колір та відповідає кольору жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Інструментальне дослідження колірних характеристик синтезованого гідроксиду заліза(III) показало (табл.1), що досліджувані зразки за кольором близькі до заводського жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Колірний тон відповідає жовтому кольору (580-595 нм).

Таблиця 1 – Колірні характеристики

Зразок	Координати кольору			Координати кольорості		Чистота кольору, %	Колірний тон, нм
	X	Y	Z	X	Y		
Ж-0	55,55	45,93	6,643	0,5137	0,4248	55	589
Лаборат. зразок	57,29	46,87	7,897	0,5175	0,4178	55	588

**Висновки.** При термічному гідролізі за рахунок рівномірного прогріву реакційного середовища вдається виключити локальні пересичення в системі, а доборою температури й концентрації вихідного розчину досягти оптимальних умов для одержання якісного продукту. Проведені дослідження з вивчення продуктів гідролізу показали можливість одержання осадів гідроксиду заліза(III) з вузьким розподілом часток за розмірами. Одержані дані з електронномікроскопічного, рентгеноструктурного аналізу та аналізу кольору показали можливість застосування термічного гідролізу на першій стадії синтезу жовтого залізоокисного пігменту.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Фолкер Шнайдер. Железоокисные пигменты компании Lanxess / Фолкер Шнайдер // The Chemical Journal. – 2009. – № 3. – С.44-47.
2. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А.Шабанова, В.В.Попов. – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2006. – 309с.
3. Біленький Е.Ф. Хімія й технологія пігментів / Е.Ф.Біленький, І.В.Рискин. – Л.: Хімія, 1974. – 656с.
4. Клещев Д.Г. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах / Клещев Д.Г., Шейкман А.И., Плетнев Р.Н. – Свердловск: УрО АН СССР, 1990. – 276с.
5. Алексеев В.Н. Количественный анализ / Алексеев В.Н. – М.: Химия, 1972. – 504с.
6. Лабораторні роботи й завдання по колоїдній хімії / під ред. Ю.Г.Фролова й А.С.Гродського. – М.: Хімія, 1986. – 216с.
7. Горловский И.А. Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов / Горловский И.А., Бочарова А.М., Суворова В.Д. – Л.: Химия, 1978. – 224с.
8. Мельников Б.И. Дослідження кінетики гомогенного гідролізу сульфату заліза(II) за наявності карбаміду / Мельников Б.І., Василенко І.А., Астрелін І.М. // Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». – 2008. – № 3. – С.130-134.
9. Василенко И.А. Исследование условий образования золя гидроксида железа(III) в буферных растворах сульфата железа(II) / И.А.Василенко, Б.И.Мельников, О.И.Полянчиков // Вопросы химии и химической технологии.– 2010. – №2. – С.93-98.
10. 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.

Надійшла до редколегії 27.09.02011.



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

## ДОСЛІДЖЕННЯ СТАДІЇ ОДЕРЖАННЯ ЗАТРАВНИХ КРИСТАЛІВ ЖОВТОГО ЗАЛІЗОКИСНОГО ПІГМЕНТУ

**Вступ.** Сьогодні синтетичні оксиди є найбільшою групою кольорових пігментів по обсягах споживання. Причиною настільки широкого поширення залізоокисних пігментів стала їхня доступність, простота використання, широка колірна палітра, стійкість до зовнішніх впливів і сумісність із багатьма матеріалами, включаючи пластмаси й бетон [1].

Найпоширенішою схемою одержання синтетичних залізоокисних пігментів є двостадійний технологічний процес із одержанням затравки у вигляді сполук заліза(III) і її подальший ріст шляхом поступової нейтралізації й окиснення реакційної маси [2, 3].

Фізичні властивості та фарбувальна здатність готового продукту 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 із заданими властивостями визначає якість одержаних затравних кристалів у вигляді високодисперсного осаду [2, 3].

Осади гідроксиду заліза(III) утворюються в результаті гідролізу солей заліза, який включає хімічні реакції утворення ряду проміжних продуктів та утворення твердої фази гідроксиду заліза(III) у вигляді важкорозчинної сполуки. При цьому залежно від умов проведення гідролізу утворюються гідроксиди і оксигідроксиди заліза з різною структурою та дисперсністю [4].

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 вивчений [4].

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

При цьому поставлено завдання: дослідити процес одержання затравних кристалів різними способами, визначити їх дисперсність, морфологію кристалів, чистоту кольору й склад отриманих осадів.

У якості вихідної сировини використовували розчини сульфату заліза(II) (ДСТУ 6881-94) з концентрацією 50-200 г/дм<sup>3</sup>.

Високодисперсний осад гідроксиду заліза(III) одержували в реакторі зі зворотним холодильником при заданій температурі, продуваючи реакційну суміш киснем повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. Утворення осаду фіксували за зміною оптичної щільності реагуючого розчину та зміною вихідної концентрації сульфату заліза(II).

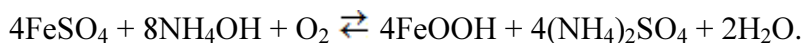
У ході реакції відбиралися проби розчину, у яких за допомогою приладу ФЭК-56М із застосуванням світлофільтра № 8 або № 9 ( $\lambda=620-625$  нм) вимірялася оптична щільність, фіксувалися значення рН реакційної суміші за допомогою іономіру та визначалася концентрація сульфату заліза(II) перманганатометричним методом [5].

Дослідження проводили до утворення стійкого золю, коли оптична щільність не змінювалася впродовж 2-3 годин. Таким чином, одержували відносно стійкий золь, ха-

рактерний для промислових умов, у яких золі застосовують як затравочні кристали для синтезу жовтого залізоокисного пігменту [4]. За обмірюваними значеннями оптичної щільності турбидиметрическим методом були розраховані характерні розміри часток дисперсної фази за методикою [6] з урахуванням гідратних оболонок і голчастої форми часток гетиту ( $\alpha$ -FeOOH). Після закінчення реакції осади були відфільтровані для вивчення їх складу методом рентгеноструктурного аналізу та колірних характеристик (виміри проводили при джерелі світла «А»).

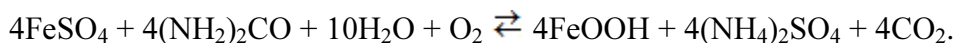
**Результати роботи.** У даній роботі наведені дослідження дисперсних осадів, отриманих трьома способами:

1. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза у присутності аміаку:



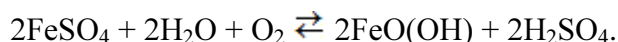
Аміак вводиться в розчин одноразово з розрахунку одержання 10% осаду, синтез необхідно вести за температури 30-40<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. При цьому рН реакційної суміші змінюється від 7 до 3-3,5, що можна вважати закінченням процесу синтезу [7]. Цей метод одержання затравних кристалів є найбільш поширеним у промисловості.

2. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза в 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 випадання осаду. Карбамід повільно гідролізує з утворенням іонів амонію, які слугують нейтралізатором у даному процесі. До того моменту, коли карбамід вступає у реакцію, він вже досить рівномірно розподілений у реакційній середовищі, забезпечуючи дуже м'який режим нейтралізації. Процес необхідно вести за температури 80-90<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину до досягнення рівноваги в системі, яка контролюється виміром концентрації сульфату заліза(II) у розчині. Оптимальною швидкістю подачі карбаміду є 1-2 г/ч на 1 дм<sup>3</sup> реакційного об'єму [8].

3. Термічний гідроліз солей заліза:



Використовуючи отримані рівноважні дані [9], експериментально були встановлені граничні технологічні параметри одержання гетиту гідролізом солей заліза без введення осадника. Процес термічного гідролізу необхідно вести за температури 60-100<sup>0</sup>С з подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину, рН реакційної суміші 2,5-3,5. Час ведення процесу гідролізу визначався досягненням рівноважної концентрації сульфату заліза(II) у розчині.

На рис.1 представлено порівняльний аналіз трьох методів одержання пігменту. Усі методи складаються із двох стадій: стадії одержання затравних кристалів і стадії росту часток пігменту. Наведений графік свідчить, що в «аміачному» методі одержання пігменту рН реакційної суміші змінюється на 4 одиниці, що призводить до протікання паралельних реакцій і утворення нецільового продукту. У методах термічного гідролізу і гідролізу в присутності карбаміду рН змінюється незначно, що дозволяє одержати пігмент однорідного складу.

Відомо, що реакція гідролізу карбаміду при 100<sup>0</sup>С протікає практично до кінця приблизно за 260 годин. Таку тривалість процесу можна віднести до недоліків методу. Тому перспективним на сьогоднішній день вважається метод термічного гідролізу, який виключає різкі зміни рН реакційної суміші і протікає за 100-120 хвилин. Так само цей метод можна вважати «безреагентним», що дозволить уникнути аварійних ситуа-

цій, пов'язаних з витоком токсичних речовин (аміаку), і утворення стічних вод багатокомпонентного складу.

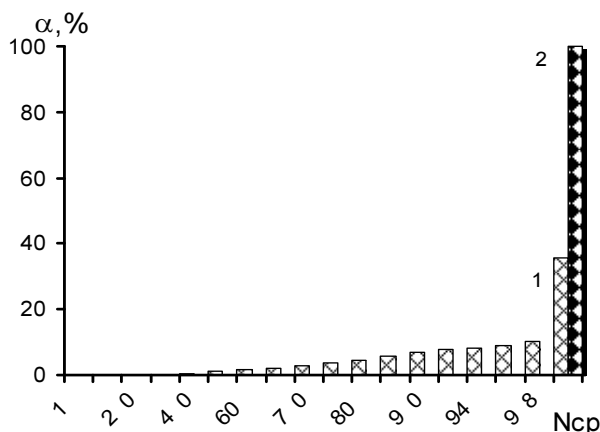


1 – метод гідролізу у присутності аміаку; 2 – метод гідролізу у присутності карбаміду;  
3 – метод термічного гідролізу

Рисунок 1 – Зміна рН реакційної суміші у процесі синтезу пігменту

Перспективність методу гідролізу підтверджують залежності, наведені на рис.2, 3. Методом математичного моделювання процесу утворення твердої фази [10] і методом експериментальних досліджень були отримані наступні результати.

На рис.2 представлені залежності розподілу агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами, одержані розрахунковим шляхом ( $N_{\text{ср}}$  – середня кількість часток в агрегаті). З рисунка видно, що при гідролізі у присутності карбаміду утворюються частки з вузьким розподілом часток за розмірами, що дозволяє синтезувати якісний пігмент з високими пігментними властивостями.

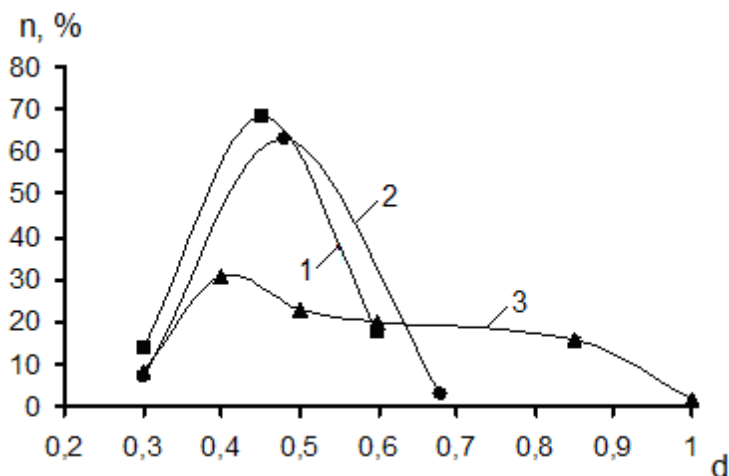


1 – при осадженні аміаком; 2 – при гідролізі з карбамідом

Рисунок 2 – Розподіл агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами

Результати математичного моделювання якісно показали перевагу методу гідролізу, а розроблена математична модель осадження може бути використана для прогнозування й регулювання дисперсного складу твердої фази з метою одержання високоякісних пігментів і інших залізовмісних дисперсних матеріалів.

Теоретичні дослідження були підтверджені експериментально. Був проведений порівняльний дисперсійний аналіз твердої фази, одержаної вищезазначеними методами. У результаті були отримані залежності розподілу часток за розмірами (рис.3), які наочно демонструють переваги методів гідролізу для одержання гідроксиду заліза(III).



1 – при термічному гідролізі; 2 – при гідролізі у присутності карбаміду;  
3 – при осадженні аміаком

Рисунок 3 – Залежності розподілу агрегатів гідроксиду заліза(III) за розмірами (d, мкм)

Залежність (рис.3) 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.

На другому етапі досліджень було визначено склад, структуру та колірні характеристики затравних кристалів пігменту, одержаних методом термічного гідролізу, для доведення можливості використання даного методу у виробництві якісного продукту.

Дані електронномікроскопічного аналізу показали, що характер морфології гідроксиду заліза(III), синтезованого методом термічного гідролізу, зберігається, частки мають голчасту форму, характерну для жовтого залізоокисного пігменту. Проведений рентгенівський аналіз зразків показав (рис.4), що порошкоподібні осадки включають гідроксид заліза(III), характерний для жовтого залізоокисного пігменту.

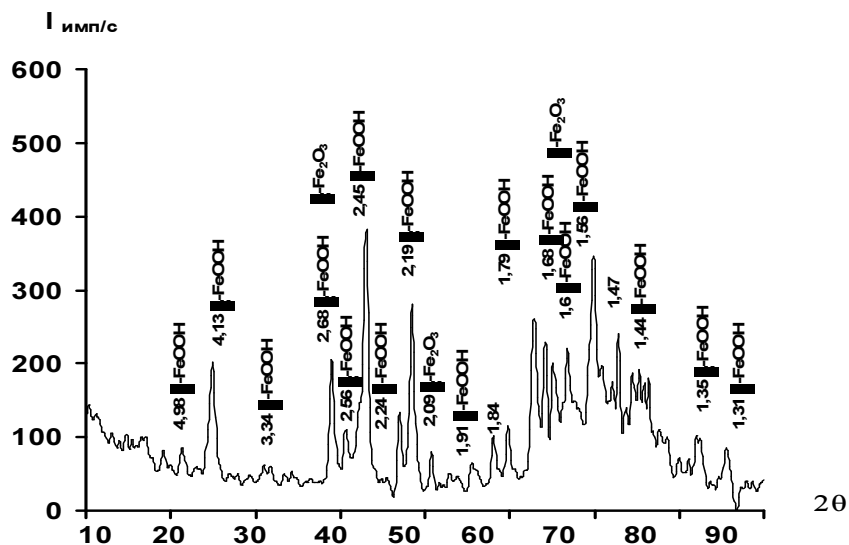


Рисунок 4 – Рентгенограма зразку дисперсної фази одержаної методом термогідролізу

Візуальна характеристика одержаного осаду показує, що отриманий продукт має яскравий жовтий колір та відповідає кольору жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Інструментальне дослідження колірних характеристик синтезованого гідроксиду заліза(III) показало (табл.1), що досліджувані зразки за кольором близькі до заводського жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Колірний тон відповідає жовтому кольору (580-595 нм).

Таблиця 1 – Колірні характеристики

Зразок	Координати кольору			Координати кольорості		Чистота кольору, %	Колірний тон, нм
	X	Y	Z	X	Y		
Ж-0	55,55	45,93	6,643	0,5137	0,4248	55	589
Лаборат. зразок	57,29	46,87	7,897	0,5175	0,4178	55	588

**Висновки.** При термічному гідролізі за рахунок рівномірного прогріву реакційного середовища вдається виключити локальні пересичення в системі, а добром температури й концентрації вихідного розчину досягти оптимальних умов для одержання якісного продукту. Проведені дослідження з вивчення продуктів гідролізу показали можливість одержання осадів гідроксиду заліза(III) з вузьким розподілом часток за розмірами. Одержані дані з електронномікроскопічного, рентгеноструктурного аналізу та аналізу кольору показами можливість застосування термічного гідролізу на першій стадії синтезу жовтого залізоокисного пігменту.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Фолкер Шнайдер. Железоокисные пигменты компании Lanxess / Фолкер Шнайдер // The Chemical Journal. – 2009. – № 3. – С.44-47.
2. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А.Шабанова, В.В.Попов. – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2006. – 309с.
3. Біленький Е.Ф. Хімія й технологія пігментів / Е.Ф.Біленький, І.В.Рискин. – Л.: Хімія, 1974. – 656с.
4. Клещев Д.Г. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах / Клещев Д.Г., Шейкман А.И., Плетнев Р.Н. – Свердловск: УрО АН СССР, 1990. – 276с.
5. Алексеев В.Н. Количественный анализ / Алексеев В.Н. – М.: Химия, 1972. – 504с.
6. Лабораторні роботи й завдання по колоїдній хімії / під ред. Ю.Г.Фролова й А.С.Гродського. – М.: Хімія, 1986. – 216с.
7. Горловский И.А. Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов / Горловский И.А., Бочарова А.М., Суворова В.Д. – Л.: Химия, 1978. – 224с.
8. Мельников Б.И. Дослідження кінетики гомогенного гідролізу сульфату заліза(II) за наявності карбаміду / Мельников Б.І., Василенко І.А., Астрелін І.М. // Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». – 2008. – № 3. – С.130-134.
9. Василенко И.А. Исследование условий образования золя гидроксида железа(III) в буферных растворах сульфата железа(II) / И.А.Василенко, Б.И.Мельников, О.И.Полянчиков // Вопросы химии и химической технологии.– 2010. – №2. – С.93-98.
10. 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.

Надійшла до редколегії 27.09.02011.

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

## ДОСЛІДЖЕННЯ СТАДІЇ ОДЕРЖАННЯ ЗАТРАВНИХ КРИСТАЛІВ ЖОВТОГО ЗАЛІЗОКИСНОГО ПІГМЕНТУ

**Вступ.** Сьогодні синтетичні оксиди є найбільшою групою кольорових пігментів по обсягах споживання. Причиною настільки широкого поширення залізоокисних пігментів стала їхня доступність, простота використання, широка колірна палітра, стійкість до зовнішніх впливів і сумісність із багатьма матеріалами, включаючи пластмаси й бетон [1].

Найпоширенішою схемою одержання синтетичних залізоокисних пігментів є двостадійний технологічний процес із одержанням затравки у вигляді сполук заліза(III) і її подальший ріст шляхом поступової нейтралізації й окиснення реакційної маси [2, 3].

Фізичні властивості та фарбувальна здатність готового продукту 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 із заданими властивостями визначає якість одержаних затравних кристалів у вигляді високодисперсного осаду [2, 3].

Осади гідроксиду заліза(III) утворюються в результаті гідролізу солей заліза, який включає хімічні реакції утворення ряду проміжних продуктів та утворення твердої фази гідроксиду заліза(III) у вигляді важкорозчинної сполуки. При цьому залежно від умов проведення гідролізу утворюються гідроксиди і оксигідроксиди заліза з різною структурою та дисперсністю [4].

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 вивчений [4].

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

При цьому поставлено завдання: дослідити процес одержання затравних кристалів різними способами, визначити їх дисперсність, морфологію кристалів, чистоту кольору й склад отриманих осадів.

У якості вихідної сировини використовували розчини сульфату заліза(II) (ДСТУ 6881-94) з концентрацією 50-200 г/дм<sup>3</sup>.

Високодисперсний осад гідроксиду заліза(III) одержували в реакторі зі зворотним холодильником при заданій температурі, продуваючи реакційну суміш киснем повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. Утворення осаду фіксували за зміною оптичної щільності реагуючого розчину та зміною вихідної концентрації сульфату заліза(II).

У ході реакції відбиралися проби розчину, у яких за допомогою приладу ФЭК-56М із застосуванням світлофільтра № 8 або № 9 ( $\lambda=620-625$  нм) вимірялася оптична щільність, фіксувалися значення рН реакційної суміші за допомогою іоніміру та визначалася концентрація сульфату заліза(II) перманганатометричним методом [5].

Дослідження проводили до утворення стійкого золю, коли оптична щільність не змінювалася впродовж 2-3 годин. Таким чином, одержували відносно стійкий золь, ха-

рактерний для промислових умов, у яких золі застосовують як затравочні кристали для синтезу жовтого залізоокисного пігменту [4]. За обмірюваними значеннями оптичної щільності турбидиметрическим методом були розраховані характерні розміри часток дисперсної фази за методикою [6] з урахуванням гідратних оболонок і голчастої форми часток гетиту ( $\alpha$ -FeOOH). Після закінчення реакції осади були відфільтровані для вивчення їх складу методом рентгеноструктурного аналізу та колірних характеристик (виміри проводили при джерелі світла «А»).

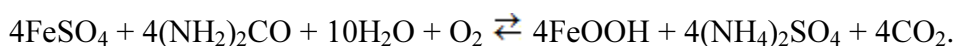
**Результати роботи.** У даній роботі наведені дослідження дисперсних осадів, отриманих трьома способами:

1. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза у присутності аміаку:



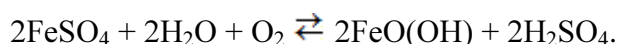
Аміак вводиться в розчин одноразово з розрахунку одержання 10% осаду, синтез необхідно вести за температури 30-40<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. При цьому рН реакційної суміші змінюється від 7 до 3-3,5, що можна вважати закінченням процесу синтезу [7]. Цей метод одержання затравних кристалів є найбільш поширеним у промисловості.

2. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза в 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 випадання осаду. Карбамід повільно гідролізує з утворенням іонів амонію, які слугують нейтралізатором у даному процесі. До того моменту, коли карбамід вступає у реакцію, він вже досить рівномірно розподілений у реакційній середовищі, забезпечуючи дуже м'який режим нейтралізації. Процес необхідно вести за температури 80-90<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину до досягнення рівноваги в системі, яка контролюється виміром концентрації сульфату заліза(II) у розчині. Оптимальною швидкістю подачі карбаміду є 1-2 г/ч на 1 дм<sup>3</sup> реакційного об'єму [8].

3. Термічний гідроліз солей заліза:



Використовуючи отримані рівноважні дані [9], експериментально були встановлені граничні технологічні параметри одержання гетиту гідролізом солей заліза без введення осадника. Процес термічного гідролізу необхідно вести за температури 60-100<sup>0</sup>С з подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину, рН реакційної суміші 2,5-3,5. Час ведення процесу гідролізу визначався досягненням рівноважної концентрації сульфату заліза(II) у розчині.

На рис.1 представлено порівняльний аналіз трьох методів одержання пігменту. Усі методи складаються із двох стадій: стадії одержання затравних кристалів і стадії росту часток пігменту. Наведений графік свідчить, що в «аміачному» методі одержання пігменту рН реакційної суміші змінюється на 4 одиниці, що призводить до протікання паралельних реакцій і утворення нецільового продукту. У методах термічного гідролізу і гідролізу в присутності карбаміду рН змінюється незначно, що дозволяє одержати пігмент однорідного складу.

Відомо, що реакція гідролізу карбаміду при 100<sup>0</sup>С протікає практично до кінця приблизно за 260 годин. Таку тривалість процесу можна віднести до недоліків методу. Тому перспективним на сьогоднішній день вважається метод термічного гідролізу, який виключає різкі зміни рН реакційної суміші і протікає за 100-120 хвилин. Так само цей метод можна вважати «безреагентним», що дозволить уникнути аварійних ситуа-

цій, пов'язаних з витоком токсичних речовин (аміаку), і утворення стічних вод багатокомпонентного складу.

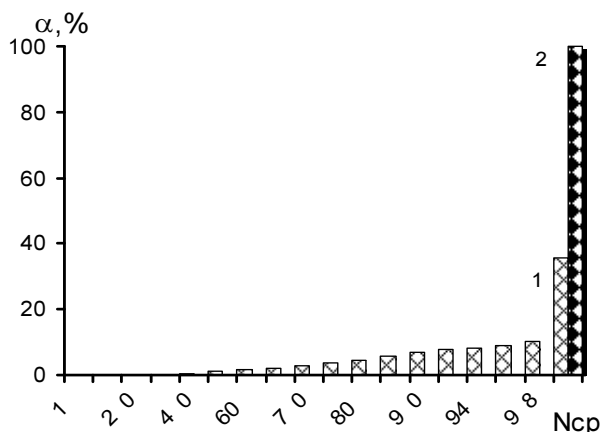


1 – метод гідролізу у присутності аміаку; 2 – метод гідролізу у присутності карбаміду;  
3 – метод термічного гідролізу

Рисунок 1 – Зміна рН реакційної суміші у процесі синтезу пігменту

Перспективність методу гідролізу підтверджують залежності, наведені на рис.2, 3. Методом математичного моделювання процесу утворення твердої фази [10] і методом експериментальних досліджень були отримані наступні результати.

На рис.2 представлені залежності розподілу агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами, одержані розрахунковим шляхом ( $N_{\text{ср}}$  – середня кількість часток в агрегаті). З рисунка видно, що при гідролізі у присутності карбаміду утворюються частки з вузьким розподілом часток за розмірами, що дозволяє синтезувати якісний пігмент з високими пігментними властивостями.



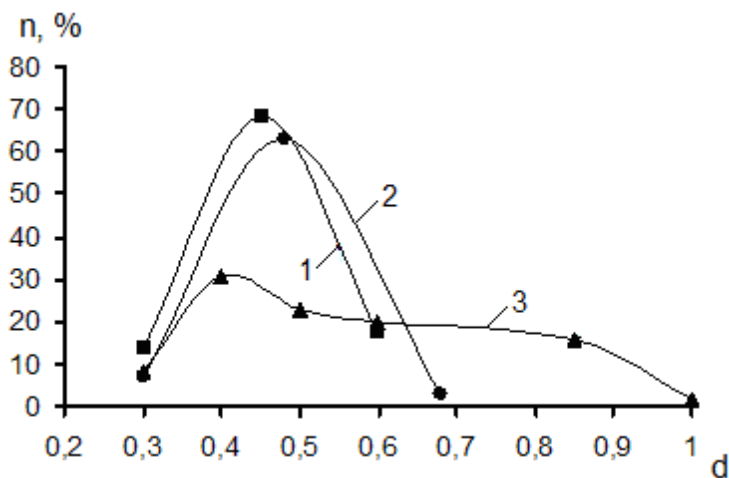
1 – при осадженні аміаком; 2 – при гідролізі з карбамідом

Рисунок 2 – Розподіл агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами

Результати математичного моделювання якісно показали перевагу методу гідролізу, а розроблена математична модель осадження може бути використана для прогнозування й регулювання дисперсного складу твердої фази з метою одержання високоякісних пігментів і інших залізовмісних дисперсних матеріалів.



Теоретичні дослідження були підтверджені експериментально. Був проведений порівняльний дисперсійний аналіз твердої фази, одержаної вищезазначеними методами. У результаті були отримані залежності розподілу часток за розмірами (рис.3), які наочно демонструють переваги методів гідролізу для одержання гідроксиду заліза(III).



1 – при термічному гідролізі; 2 – при гідролізі у присутності карбаміду;  
3 – при осадженні аміаком

Рисунок 3 – Залежності розподілу агрегатів гідроксиду заліза(III) за розмірами (d, мкм)

Залежність (рис.3) 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.

На другому етапі досліджень було визначено склад, структуру та колірні характеристики затравних кристалів пігменту, одержаних методом термічного гідролізу, для доведення можливості використання даного методу у виробництві якісного продукту.

Дані електронномікроскопічного аналізу показали, що характер морфології гідроксиду заліза(III), синтезованого методом термічного гідролізу, зберігається, частки мають голчасту форму, характерну для жовтого залізоокисного пігменту. Проведений рентгенівський аналіз зразків показав (рис.4), що порошкоподібні осадки включають гідроксид заліза(III), характерний для жовтого залізоокисного пігменту.

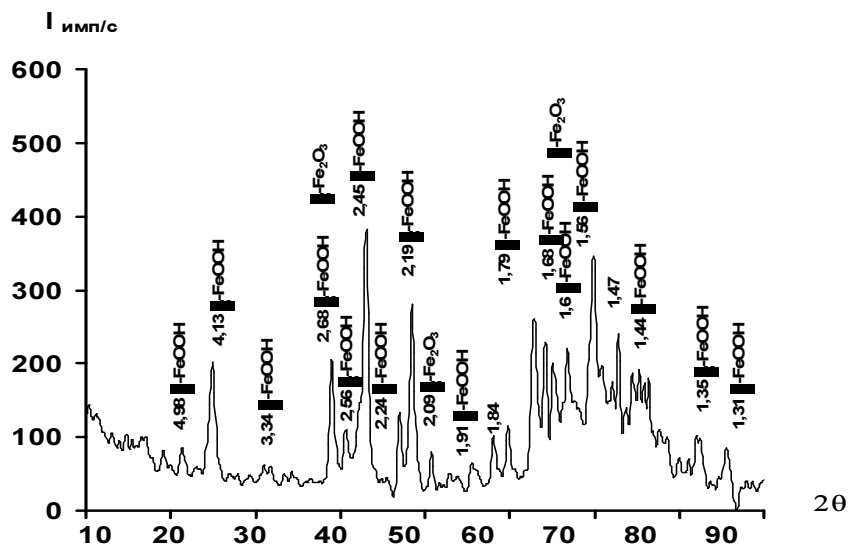


Рисунок 4 – Рентгенограма зразку дисперсної фази одержаної методом термогідролізу

Візуальна характеристика одержаного осаду показує, що отриманий продукт має яскравий жовтий колір та відповідає кольору жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Інструментальне дослідження колірних характеристик синтезованого гідроксиду заліза(III) показало (табл.1), що досліджувані зразки за кольором близькі до заводського жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Колірний тон відповідає жовтому кольору (580-595 нм).

Таблиця 1 – Колірні характеристики

Зразок	Координати кольору			Координати кольорості		Чистота кольору, %	Колірний тон, нм
	X	Y	Z	X	Y		
Ж-0	55,55	45,93	6,643	0,5137	0,4248	55	589
Лаборат. зразок	57,29	46,87	7,897	0,5175	0,4178	55	588

**Висновки.** При термічному гідролізі за рахунок рівномірного прогріву реакційного середовища вдається виключити локальні пересичення в системі, а доборою температури й концентрації вихідного розчину досягти оптимальних умов для одержання якісного продукту. Проведені дослідження з вивчення продуктів гідролізу показали можливість одержання осадів гідроксиду заліза(III) з вузьким розподілом часток за розмірами. Одержані дані з електронномікроскопічного, рентгеноструктурного аналізу та аналізу кольору показують можливість застосування термічного гідролізу на першій стадії синтезу жовтого залізоокисного пігменту.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Фолкер Шнайдер. Железоокисные пигменты компании Lanxess / Фолкер Шнайдер // The Chemical Journal. – 2009. – № 3. – С.44-47.
2. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А.Шабанова, В.В.Попов. – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2006. – 309с.
3. Біленький Е.Ф. Хімія й технологія пігментів / Е.Ф.Біленький, І.В.Рискин. – Л.: Хімія, 1974. – 656с.
4. Клещев Д.Г. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах / Клещев Д.Г., Шейкман А.И., Плетнев Р.Н. – Свердловск: УрО АН СССР, 1990. – 276с.
5. Алексеев В.Н. Количественный анализ / Алексеев В.Н. – М.: Химия, 1972. – 504с.
6. Лабораторні роботи й завдання по колоїдній хімії / під ред. Ю.Г.Фролова й А.С.Гродського. – М.: Хімія, 1986. – 216с.
7. Горловский И.А. Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов / Горловский И.А., Бочарова А.М., Суворова В.Д. – Л.: Химия, 1978. – 224с.
8. Мельников Б.И. Дослідження кінетики гомогенного гідролізу сульфату заліза(II) за наявності карбаміду / Мельников Б.І., Василенко І.А., Астрелін І.М. // Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». – 2008. – № 3. – С.130-134.
9. Василенко И.А. Исследование условий образования золя гидроксида железа(III) в буферных растворах сульфата железа(II) / И.А.Василенко, Б.И.Мельников, О.И.Полянчиков // Вопросы химии и химической технологии.– 2010. – №2. – С.93-98.
10. 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.

Надійшла до редколегії 27.09.02011.

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

## ДОСЛІДЖЕННЯ СТАДІЇ ОДЕРЖАННЯ ЗАТРАВНИХ КРИСТАЛІВ ЖОВТОГО ЗАЛІЗОКИСНОГО ПІГМЕНТУ

**Вступ.** Сьогодні синтетичні оксиди є найбільшою групою кольорових пігментів по обсягах споживання. Причиною настільки широкого поширення залізоокисних пігментів стала їхня доступність, простота використання, широка колірна палітра, стійкість до зовнішніх впливів і сумісність із багатьма матеріалами, включаючи пластмаси й бетон [1].

Найпоширенішою схемою одержання синтетичних залізоокисних пігментів є двостадійний технологічний процес із одержанням затравки у вигляді сполук заліза(III) і її подальший ріст шляхом поступової нейтралізації й окиснення реакційної маси [2, 3].

Фізичні властивості та фарбувальна здатність готового продукту 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 із заданими властивостями визначає якість одержаних затравних кристалів у вигляді високодисперсного осаду [2, 3].

Осади гідроксиду заліза(III) утворюються в результаті гідролізу солей заліза, який включає хімічні реакції утворення ряду проміжних продуктів та утворення твердої фази гідроксиду заліза(III) у вигляді важкорозчинної сполуки. При цьому залежно від умов проведення гідролізу утворюються гідроксиди і оксигідроксиди заліза з різною структурою та дисперсністю [4].

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 вивчений [4].

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

При цьому поставлено завдання: дослідити процес одержання затравних кристалів різними способами, визначити їх дисперсність, морфологію кристалів, чистоту кольору й склад отриманих осадів.

У якості вихідної сировини використовували розчини сульфату заліза(II) (ДСТУ 6881-94) з концентрацією 50-200 г/дм<sup>3</sup>.

Високодисперсний осад гідроксиду заліза(III) одержували в реакторі зі зворотним холодильником при заданій температурі, продуваючи реакційну суміш киснем повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. Утворення осаду фіксували за зміною оптичної щільності реагуючого розчину та зміною вихідної концентрації сульфату заліза(II).

У ході реакції відбиралися проби розчину, у яких за допомогою приладу ФЭК-56М із застосуванням світлофільтра № 8 або № 9 ( $\lambda=620-625$  нм) вимірялася оптична щільність, фіксувалися значення рН реакційної суміші за допомогою іономіру та визначалася концентрація сульфату заліза(II) перманганатометричним методом [5].

Дослідження проводили до утворення стійкого золю, коли оптична щільність не змінювалася впродовж 2-3 годин. Таким чином, одержували відносно стійкий золь, ха-

рактерний для промислових умов, у яких золі застосовують як затравочні кристали для синтезу жовтого залізоокисного пігменту [4]. За обмірюваними значеннями оптичної щільності турбидиметрическим методом були розраховані характерні розміри часток дисперсної фази за методикою [6] з урахуванням гідратних оболонок і голчастої форми часток гетиту ( $\alpha$ -FeOOH). Після закінчення реакції осади були відфільтровані для вивчення їх складу методом рентгеноструктурного аналізу та колірних характеристик (виміри проводили при джерелі світла «А»).

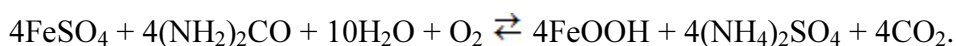
**Результати роботи.** У даній роботі наведені дослідження дисперсних осадів, отриманих трьома способами:

1. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза у присутності аміаку:



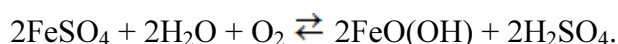
Аміак вводиться в розчин одноразово з розрахунку одержання 10% осаду, синтез необхідно вести за температури 30-40<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. При цьому рН реакційної суміші змінюється від 7 до 3-3,5, що можна вважати закінченням процесу синтезу [7]. Цей метод одержання затравних кристалів є найбільш поширеним у промисловості.

2. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза в 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 випадання осаду. Карбамід повільно гідролізує з утворенням іонів амонію, які слугують нейтралізатором у даному процесі. До того моменту, коли карбамід вступає у реакцію, він вже досить рівномірно розподілений у реакційній середовищі, забезпечуючи дуже м'який режим нейтралізації. Процес необхідно вести за температури 80-90<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину до досягнення рівноваги в системі, яка контролюється виміром концентрації сульфату заліза(II) у розчині. Оптимальною швидкістю подачі карбаміду є 1-2 г/ч на 1 дм<sup>3</sup> реакційного об'єму [8].

3. Термічний гідроліз солей заліза:



Використовуючи отримані рівноважні дані [9], експериментально були встановлені граничні технологічні параметри одержання гетиту гідролізом солей заліза без введення осадника. Процес термічного гідролізу необхідно вести за температури 60-100<sup>0</sup>С з подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину, рН реакційної суміші 2,5-3,5. Час ведення процесу гідролізу визначався досягненням рівноважної концентрації сульфату заліза(II) у розчині.

На рис.1 представлено порівняльний аналіз трьох методів одержання пігменту. Усі методи складаються із двох стадій: стадії одержання затравних кристалів і стадії росту часток пігменту. Наведений графік свідчить, що в «аміачному» методі одержання пігменту рН реакційної суміші змінюється на 4 одиниці, що призводить до протікання паралельних реакцій і утворення нецільового продукту. У методах термічного гідролізу і гідролізу в присутності карбаміду рН змінюється незначно, що дозволяє одержати пігмент однорідного складу.

Відомо, що реакція гідролізу карбаміду при 100<sup>0</sup>С протікає практично до кінця приблизно за 260 годин. Таку тривалість процесу можна віднести до недоліків методу. Тому перспективним на сьогоднішній день вважається метод термічного гідролізу, який виключає різкі зміни рН реакційної суміші і протікає за 100-120 хвилин. Так само цей метод можна вважати «безреагентним», що дозволить уникнути аварійних ситуа-

цій, пов'язаних з витоком токсичних речовин (аміаку), і утворення стічних вод багатокомпонентного складу.

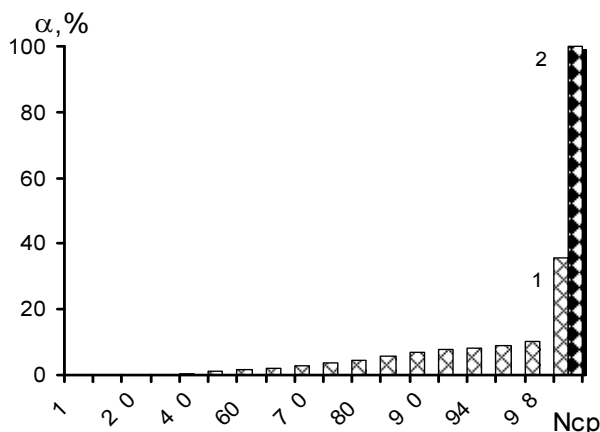


1 – метод гідролізу у присутності аміаку; 2 – метод гідролізу у присутності карбаміду; 3 – метод термічного гідролізу

Рисунок 1 – Зміна рН реакційної суміші у процесі синтезу пігменту

Перспективність методу гідролізу підтверджують залежності, наведені на рис.2, 3. Методом математичного моделювання процесу утворення твердої фази [10] і методом експериментальних досліджень були отримані наступні результати.

На рис.2 представлені залежності розподілу агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами, одержані розрахунковим шляхом ( $N_{\text{ср}}$  – середня кількість часток в агрегаті). З рисунка видно, що при гідролізі у присутності карбаміду утворюються частки з вузьким розподілом часток за розмірами, що дозволяє синтезувати якісний пігмент з високими пігментними властивостями.

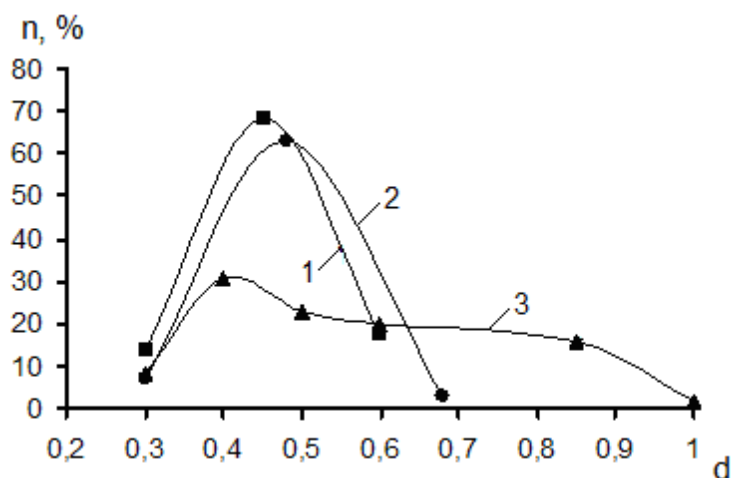


1 – при осадженні аміаком; 2 – при гідролізі з карбамідом

Рисунок 2 – Розподіл агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами

Результати математичного моделювання якісно показали перевагу методу гідролізу, а розроблена математична модель осадження може бути використана для прогнозування й регулювання дисперсного складу твердої фази з метою одержання високоякісних пігментів і інших залізовмісних дисперсних матеріалів.

Теоретичні дослідження були підтверджені експериментально. Був проведений порівняльний дисперсійний аналіз твердої фази, одержаної вищезазначеними методами. У результаті були отримані залежності розподілу часток за розмірами (рис.3), які наочно демонструють переваги методів гідролізу для одержання гідроксиду заліза(III).



1 – при термічному гідролізі; 2 – при гідролізі у присутності карбаміду;  
3 – при осадженні аміаком

Рисунок 3 – Залежності розподілу агрегатів гідроксиду заліза(III) за розмірами (d, мкм)

Залежність (рис.3) 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.

На другому етапі досліджень було визначено склад, структуру та колірні характеристики затравних кристалів пігменту, одержаних методом термічного гідролізу, для доведення можливості використання даного методу у виробництві якісного продукту.

Дані електронномікроскопічного аналізу показали, що характер морфології гідроксиду заліза(III), синтезованого методом термічного гідролізу, зберігається, частки мають голчасту форму, характерну для жовтого залізоокисного пігменту. Проведений рентгенівський аналіз зразків показав (рис.4), що порошкоподібні осадки включають гідроксид заліза(III), характерний для жовтого залізоокисного пігменту.

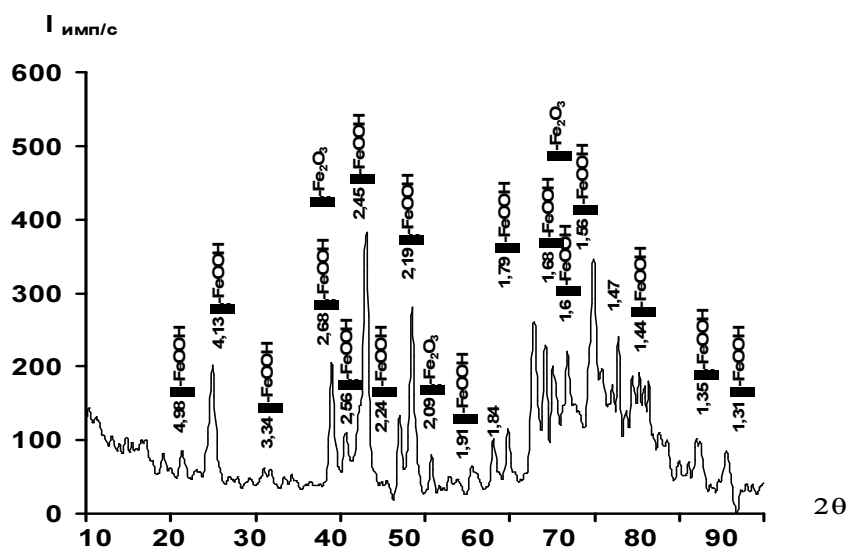


Рисунок 4 – Рентгенограма зразку дисперсної фази одержаної методом термогідролізу

Візуальна характеристика одержаного осаду показує, що отриманий продукт має яскравий жовтий колір та відповідає кольору жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Інструментальне дослідження колірних характеристик синтезованого гідроксиду заліза(III) показало (табл.1), що досліджувані зразки за кольором близькі до заводського жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Колірний тон відповідає жовтому кольору (580-595 нм).

Таблиця 1 – Колірні характеристики

Зразок	Координати кольору			Координати кольорості		Чистота кольору, %	Колірний тон, нм
	X	Y	Z	X	Y		
Ж-0	55,55	45,93	6,643	0,5137	0,4248	55	589
Лаборат. зразок	57,29	46,87	7,897	0,5175	0,4178	55	588

**Висновки.** При термічному гідролізі за рахунок рівномірного прогріву реакційного середовища вдається виключити локальні пересичення в системі, а добором температури й концентрації вихідного розчину досягти оптимальних умов для одержання якісного продукту. Проведені дослідження з вивчення продуктів гідролізу показали можливість одержання осадів гідроксиду заліза(III) з вузьким розподілом часток за розмірами. Одержані дані з електронномікроскопічного, рентгеноструктурного аналізу та аналізу кольору показами можливість застосування термічного гідролізу на першій стадії синтезу жовтого залізоокисного пігменту.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Фолкер Шнайдер. Железоокисные пигменты компании Lanxess / Фолкер Шнайдер // The Chemical Journal. – 2009. – № 3. – С.44-47.
2. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А.Шабанова, В.В.Попов. – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2006. – 309с.
3. Біленький Е.Ф. Хімія й технологія пігментів / Е.Ф.Біленький, І.В.Рискин. – Л.: Хімія, 1974. – 656с.
4. Клещев Д.Г. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах / Клещев Д.Г., Шейкман А.И., Плетнев Р.Н. – Свердловск: УрО АН СССР, 1990. – 276с.
5. Алексеев В.Н. Количественный анализ / Алексеев В.Н. – М.: Химия, 1972. – 504с.
6. Лабораторні роботи й завдання по колоїдній хімії / під ред. Ю.Г.Фролова й А.С.Гродського. – М.: Хімія, 1986. – 216с.
7. Горловский И.А. Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов / Горловский И.А., Бочарова А.М., Суворова В.Д. – Л.: Химия, 1978. – 224с.
8. Мельников Б.И. Дослідження кінетики гомогенного гідролізу сульфату заліза(II) за наявності карбаміду / Мельников Б.І., Василенко І.А., Астрелін І.М. // Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». – 2008. – № 3. – С.130-134.
9. Василенко И.А. Исследование условий образования золя гидроксида железа(III) в буферных растворах сульфата железа(II) / И.А.Василенко, Б.И.Мельников, О.И.Полянчиков // Вопросы химии и химической технологии.– 2010. – №2. – С.93-98.
10. 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.

Надійшла до редколегії 27.09.02011.

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

## ДОСЛІДЖЕННЯ СТАДІЇ ОДЕРЖАННЯ ЗАТРАВНИХ КРИСТАЛІВ ЖОВТОГО ЗАЛІЗОКИСНОГО ПІГМЕНТУ

**Вступ.** Сьогодні синтетичні оксиди є найбільшою групою кольорових пігментів по обсягах споживання. Причиною настільки широкого поширення залізоокисних пігментів стала їхня доступність, простота використання, широка колірна палітра, стійкість до зовнішніх впливів і сумісність із багатьма матеріалами, включаючи пластмаси й бетон [1].

Найпоширенішою схемою одержання синтетичних залізоокисних пігментів є двостадійний технологічний процес із одержанням затравки у вигляді сполук заліза(III) і її подальший ріст шляхом поступової нейтралізації й окиснення реакційної маси [2, 3].

Фізичні властивості та фарбувальна здатність готового продукту 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 із заданими властивостями визначає якість одержаних затравних кристалів у вигляді високодисперсного осаду [2, 3].

Осади гідроксиду заліза(III) утворюються в результаті гідролізу солей заліза, який включає хімічні реакції утворення ряду проміжних продуктів та утворення твердої фази гідроксиду заліза(III) у вигляді важкорозчинної сполуки. При цьому залежно від умов проведення гідролізу утворюються гідроксиди і оксигідроксиди заліза з різною структурою та дисперсністю [4].

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 вивчений [4].

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

При цьому поставлено завдання: дослідити процес одержання затравних кристалів різними способами, визначити їх дисперсність, морфологію кристалів, чистоту кольору й склад отриманих осадів.

У якості вихідної сировини використовували розчини сульфату заліза(II) (ДСТУ 6881-94) з концентрацією 50-200 г/дм<sup>3</sup>.

Високодисперсний осад гідроксиду заліза(III) одержували в реакторі зі зворотним холодильником при заданій температурі, продуваючи реакційну суміш киснем повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. Утворення осаду фіксували за зміною оптичної щільності реагуючого розчину та зміною вихідної концентрації сульфату заліза(II).

У ході реакції відбиралися проби розчину, у яких за допомогою приладу ФЭК-56М із застосуванням світлофільтра № 8 або № 9 ( $\lambda=620-625$  нм) вимірялася оптична щільність, фіксувалися значення рН реакційної суміші за допомогою іоніміру та визначалася концентрація сульфату заліза(II) перманганатометричним методом [5].

Дослідження проводили до утворення стійкого золю, коли оптична щільність не змінювалася впродовж 2-3 годин. Таким чином, одержували відносно стійкий золь, ха-



рактерний для промислових умов, у яких золі застосовують як затравочні кристали для синтезу жовтого залізоокисного пігменту [4]. За обмірюваними значеннями оптичної щільності турбидиметрическим методом були розраховані характерні розміри часток дисперсної фази за методикою [6] з урахуванням гідратних оболонок і голчастої форми часток гетиту ( $\alpha$ -FeOOH). Після закінчення реакції осади були відфільтровані для вивчення їх складу методом рентгеноструктурного аналізу та колірних характеристик (виміри проводили при джерелі світла «А»).

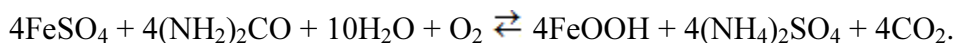
**Результати роботи.** У даній роботі наведені дослідження дисперсних осадів, отриманих трьома способами:

1. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза у присутності аміаку:



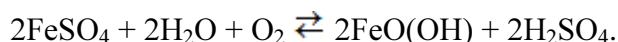
Аміак вводиться в розчин одноразово з розрахунку одержання 10% осаду, синтез необхідно вести за температури 30-40<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. При цьому рН реакційної суміші змінюється від 7 до 3-3,5, що можна вважати закінченням процесу синтезу [7]. Цей метод одержання затравних кристалів є найбільш поширеним у промисловості.

2. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза в 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 випадання осаду. Карбамід повільно гідролізує з утворенням іонів амонію, які слугують нейтралізатором у даному процесі. До того моменту, коли карбамід вступає у реакцію, він вже досить рівномірно розподілений у реакційній середовищі, забезпечуючи дуже м'який режим нейтралізації. Процес необхідно вести за температури 80-90<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину до досягнення рівноваги в системі, яка контролюється виміром концентрації сульфату заліза(II) у розчині. Оптимальною швидкістю подачі карбаміду є 1-2 г/ч на 1 дм<sup>3</sup> реакційного об'єму [8].

3. Термічний гідроліз солей заліза:



Використовуючи отримані рівноважні дані [9], експериментально були встановлені граничні технологічні параметри одержання гетиту гідролізом солей заліза без введення осадника. Процес термічного гідролізу необхідно вести за температури 60-100<sup>0</sup>С з подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину, рН реакційної суміші 2,5-3,5. Час ведення процесу гідролізу визначався досягненням рівноважної концентрації сульфату заліза(II) у розчині.

На рис.1 представлено порівняльний аналіз трьох методів одержання пігменту. Усі методи складаються із двох стадій: стадії одержання затравних кристалів і стадії росту часток пігменту. Наведений графік свідчить, що в «аміачному» методі одержання пігменту рН реакційної суміші змінюється на 4 одиниці, що призводить до протікання паралельних реакцій і утворення нецільового продукту. У методах термічного гідролізу і гідролізу в присутності карбаміду рН змінюється незначно, що дозволяє одержати пігмент однорідного складу.

Відомо, що реакція гідролізу карбаміду при 100<sup>0</sup>С протікає практично до кінця приблизно за 260 годин. Таку тривалість процесу можна віднести до недоліків методу. Тому перспективним на сьогоднішній день вважається метод термічного гідролізу, який виключає різкі зміни рН реакційної суміші і протікає за 100-120 хвилин. Так само цей метод можна вважати «безреагентним», що дозволить уникнути аварійних ситуа-

цій, пов'язаних з витоком токсичних речовин (аміаку), і утворення стічних вод багатокомпонентного складу.

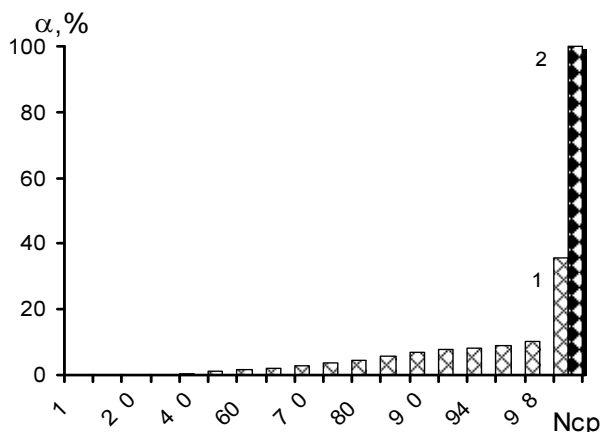


1 – метод гідролізу у присутності аміаку; 2 – метод гідролізу у присутності карбаміду; 3 – метод термічного гідролізу

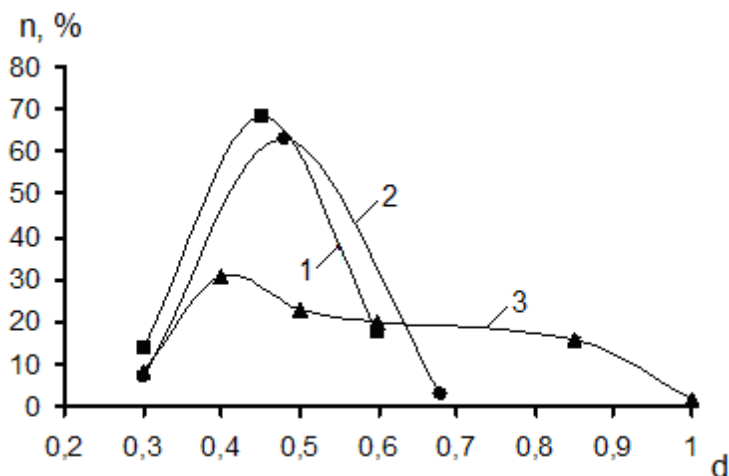
Рисунок 1 – Зміна рН реакційної суміші у процесі синтезу пігменту

Перспективність методу гідролізу підтверджують залежності, наведені на рис.2, 3. Методом математичного моделювання процесу утворення твердої фази [10] і методом експериментальних досліджень були отримані наступні результати.

На рис.2 представлені залежності розподілу агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами, одержані розрахунковим шляхом ( $N_{\text{ср}}$  – середня кількість часток в агрегаті). З рисунка видно, що при гідролізі у присутності карбаміду утворюються частки з вузьким розподілом часток за розмірами, що дозволяє синтезувати якісний пігмент з високими пігментними властивостями.



Теоретичні дослідження були підтверджені експериментально. Був проведений порівняльний дисперсійний аналіз твердої фази, одержаної вищезазначеними методами. У результаті були отримані залежності розподілу часток за розмірами (рис.3), які наочно демонструють переваги методів гідролізу для одержання гідроксиду заліза(III).



1 – при термічному гідролізі; 2 – при гідролізі у присутності карбаміду;  
3 – при осадженні аміаком

Рисунок 3 – Залежності розподілу агрегатів гідроксиду заліза(III) за розмірами (d, мкм)

Залежність (рис.3) 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.

На другому етапі досліджень було визначено склад, структуру та колірні характеристики затравних кристалів пігменту, одержаних методом термічного гідролізу, для доведення можливості використання даного методу у виробництві якісного продукту.

Дані електронномікроскопічного аналізу показали, що характер морфології гідроксиду заліза(III), синтезованого методом термічного гідролізу, зберігається, частки мають голчасту форму, характерну для жовтого залізоокисного пігменту. Проведений рентгенівський аналіз зразків показав (рис.4), що порошкоподібні осадки включають гідроксид заліза(III), характерний для жовтого залізоокисного пігменту.

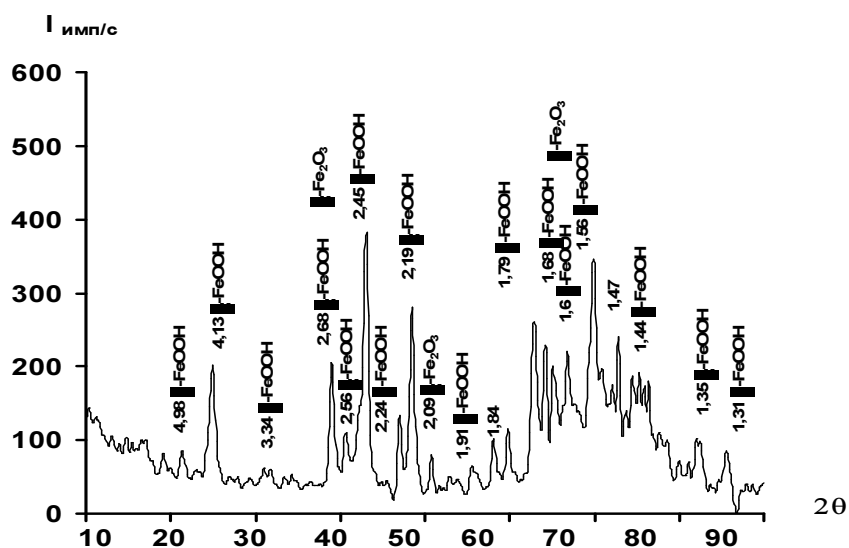


Рисунок 4 – Рентгенограма зразку дисперсної фази одержаної методом термогідролізу

Візуальна характеристика одержаного осаду показує, що отриманий продукт має яскравий жовтий колір та відповідає кольору жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Інструментальне дослідження колірних характеристик синтезованого гідроксиду заліза(III) показало (табл.1), що досліджувані зразки за кольором близькі до заводського жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Колірний тон відповідає жовтому кольору (580-595 нм).

Таблиця 1 – Колірні характеристики

Зразок	Координати кольору			Координати кольорості		Чистота кольору, %	Колірний тон, нм
	X	Y	Z	X	Y		
Ж-0	55,55	45,93	6,643	0,5137	0,4248	55	589
Лаборат. зразок	57,29	46,87	7,897	0,5175	0,4178	55	588

**Висновки.** При термічному гідролізі за рахунок рівномірного прогріву реакційного середовища вдається виключити локальні пересичення в системі, а добром температури й концентрації вихідного розчину досягти оптимальних умов для одержання якісного продукту. Проведені дослідження з вивчення продуктів гідролізу показали можливість одержання осадів гідроксиду заліза(III) з вузьким розподілом часток за розмірами. Одержані дані з електронномікроскопічного, рентгеноструктурного аналізу та аналізу кольору показами можливість застосування термічного гідролізу на першій стадії синтезу жовтого залізоокисного пігменту.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Фолкер Шнайдер. Железоокисные пигменты компании Lanxess / Фолкер Шнайдер // The Chemical Journal. – 2009. – № 3. – С.44-47.
2. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А.Шабанова, В.В.Попов. – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2006. – 309с.
3. Біленький Е.Ф. Хімія й технологія пігментів / Е.Ф.Біленький, І.В.Рискин. – Л.: Хімія, 1974. – 656с.
4. Клещев Д.Г. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах / Клещев Д.Г., Шейкман А.И., Плетнев Р.Н. – Свердловск: УрО АН СССР, 1990. – 276с.
5. Алексеев В.Н. Количественный анализ / Алексеев В.Н. – М.: Химия, 1972. – 504с.
6. Лабораторні роботи й завдання по колоїдній хімії / під ред. Ю.Г.Фролова й А.С.Гродського. – М.: Хімія, 1986. – 216с.
7. Горловский И.А. Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов / Горловский И.А., Бочарова А.М., Суворова В.Д. – Л.: Химия, 1978. – 224с.
8. Мельников Б.И. Дослідження кінетики гомогенного гідролізу сульфату заліза(II) за наявності карбаміду / Мельников Б.І., Василенко І.А., Астрелін І.М. // Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». – 2008. – № 3. – С.130-134.
9. Василенко И.А. Исследование условий образования золя гидроксида железа(III) в буферных растворах сульфата железа(II) / И.А.Василенко, Б.И.Мельников, О.И.Полянчиков // Вопросы химии и химической технологии.– 2010. – №2. – С.93-98.
10. 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.

Надійшла до редколегії 27.09.02011.

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

## ДОСЛІДЖЕННЯ СТАДІЇ ОДЕРЖАННЯ ЗАТРАВНИХ КРИСТАЛІВ ЖОВТОГО ЗАЛІЗОКИСНОГО ПІГМЕНТУ

**Вступ.** Сьогодні синтетичні оксиди є найбільшою групою кольорових пігментів по обсягах споживання. Причиною настільки широкого поширення залізоокисних пігментів стала їхня доступність, простота використання, широка колірна палітра, стійкість до зовнішніх впливів і сумісність із багатьма матеріалами, включаючи пластмаси й бетон [1].

Найпоширенішою схемою одержання синтетичних залізоокисних пігментів є двостадійний технологічний процес із одержанням затравки у вигляді сполук заліза(III) і її подальший ріст шляхом поступової нейтралізації й окиснення реакційної маси [2, 3].

Фізичні властивості та фарбувальна здатність готового продукту 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 із заданими властивостями визначає якість одержаних затравних кристалів у вигляді високодисперсного осаду [2, 3].

Осади гідроксиду заліза(III) утворюються в результаті гідролізу солей заліза, який включає хімічні реакції утворення ряду проміжних продуктів та утворення твердої фази гідроксиду заліза(III) у вигляді важкорозчинної сполуки. При цьому залежно від умов проведення гідролізу утворюються гідроксиди і оксигідроксиди заліза з різною структурою та дисперсністю [4].

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 вивчений [4].

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

При цьому поставлено завдання: дослідити процес одержання затравних кристалів різними способами, визначити їх дисперсність, морфологію кристалів, чистоту кольору й склад отриманих осадів.

У якості вихідної сировини використовували розчини сульфату заліза(II) (ДСТУ 6881-94) з концентрацією 50-200 г/дм<sup>3</sup>.

Високодисперсний осад гідроксиду заліза(III) одержували в реакторі зі зворотним холодильником при заданій температурі, продуваючи реакційну суміш киснем повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. Утворення осаду фіксували за зміною оптичної щільності реагуючого розчину та зміною вихідної концентрації сульфату заліза(II).

У ході реакції відбиралися проби розчину, у яких за допомогою приладу ФЭК-56М із застосуванням світлофільтра № 8 або № 9 ( $\lambda=620-625$  нм) вимірялася оптична щільність, фіксувалися значення рН реакційної суміші за допомогою іоніміру та визначалася концентрація сульфату заліза(II) перманганатометричним методом [5].

Дослідження проводили до утворення стійкого золю, коли оптична щільність не змінювалася впродовж 2-3 годин. Таким чином, одержували відносно стійкий золь, ха-

рактерний для промислових умов, у яких золі застосовують як затравочні кристали для синтезу жовтого залізоокисного пігменту [4]. За обмірюваними значеннями оптичної щільності турбидиметрическим методом були розраховані характерні розміри часток дисперсної фази за методикою [6] з урахуванням гідратних оболонок і голчастої форми часток гетиту ( $\alpha$ -FeOOH). Після закінчення реакції осади були відфільтровані для вивчення їх складу методом рентгеноструктурного аналізу та колірних характеристик (виміри проводили при джерелі світла «А»).

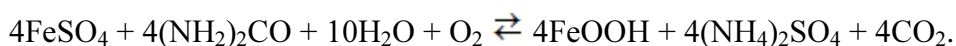
**Результати роботи.** У даній роботі наведені дослідження дисперсних осадів, отриманих трьома способами:

1. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза у присутності аміаку:



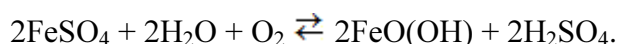
Аміак вводиться в розчин одноразово з розрахунку одержання 10% осаду, синтез необхідно вести за температури 30-40<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. При цьому рН реакційної суміші змінюється від 7 до 3-3,5, що можна вважати закінченням процесу синтезу [7]. Цей метод одержання затравних кристалів є найбільш поширеним у промисловості.

2. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза в 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 випадання осаду. Карбамід повільно гідролізує з утворенням іонів амонію, які слугують нейтралізатором у даному процесі. До того моменту, коли карбамід вступає у реакцію, він вже досить рівномірно розподілений у реакційній середовищі, забезпечуючи дуже м'який режим нейтралізації. Процес необхідно вести за температури 80-90<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину до досягнення рівноваги в системі, яка контролюється виміром концентрації сульфату заліза(II) у розчині. Оптимальною швидкістю подачі карбаміду є 1-2 г/ч на 1 дм<sup>3</sup> реакційного об'єму [8].

3. Термічний гідроліз солей заліза:



Використовуючи отримані рівноважні дані [9], експериментально були встановлені граничні технологічні параметри одержання гетиту гідролізом солей заліза без введення осадника. Процес термічного гідролізу необхідно вести за температури 60-100<sup>0</sup>С з подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину, рН реакційної суміші 2,5-3,5. Час ведення процесу гідролізу визначався досягненням рівноважної концентрації сульфату заліза(II) у розчині.

На рис.1 представлено порівняльний аналіз трьох методів одержання пігменту. Усі методи складаються із двох стадій: стадії одержання затравних кристалів і стадії росту часток пігменту. Наведений графік свідчить, що в «аміачному» методі одержання пігменту рН реакційної суміші змінюється на 4 одиниці, що призводить до протікання паралельних реакцій і утворення нецільового продукту. У методах термічного гідролізу і гідролізу в присутності карбаміду рН змінюється незначно, що дозволяє одержати пігмент однорідного складу.

Відомо, що реакція гідролізу карбаміду при 100<sup>0</sup>С протікає практично до кінця приблизно за 260 годин. Таку тривалість процесу можна віднести до недоліків методу. Тому перспективним на сьогоднішній день вважається метод термічного гідролізу, який виключає різкі зміни рН реакційної суміші і протікає за 100-120 хвилин. Так само цей метод можна вважати «безреагентним», що дозволить уникнути аварійних ситуа-

цій, пов'язаних з витоком токсичних речовин (аміаку), і утворення стічних вод багатокомпонентного складу.

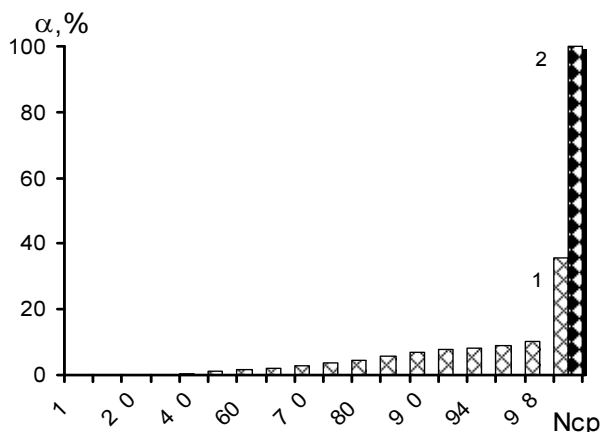


1 – метод гідролізу у присутності аміаку; 2 – метод гідролізу у присутності карбаміду;  
3 – метод термічного гідролізу

Рисунок 1 – Зміна рН реакційної суміші у процесі синтезу пігменту

Перспективність методу гідролізу підтверджують залежності, наведені на рис.2, 3. Методом математичного моделювання процесу утворення твердої фази [10] і методом експериментальних досліджень були отримані наступні результати.

На рис.2 представлені залежності розподілу агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами, одержані розрахунковим шляхом ( $N_{\text{ср}}$  – середня кількість часток в агрегаті). З рисунка видно, що при гідролізі у присутності карбаміду утворюються частки з вузьким розподілом часток за розмірами, що дозволяє синтезувати якісний пігмент з високими пігментними властивостями.

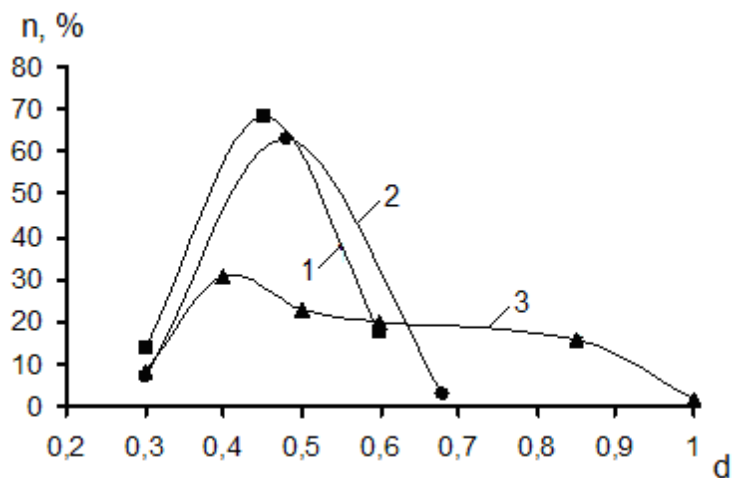


1 – при осадженні аміаком; 2 – при гідролізі з карбамідом

Рисунок 2 – Розподіл агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами

Результати математичного моделювання якісно показали перевагу методу гідролізу, а розроблена математична модель осадження може бути використана для прогнозування й регулювання дисперсного складу твердої фази з метою одержання високоякісних пігментів і інших залізовмісних дисперсних матеріалів.

Теоретичні дослідження були підтверджені експериментально. Був проведений порівняльний дисперсійний аналіз твердої фази, одержаної вищезазначеними методами. У результаті були отримані залежності розподілу часток за розмірами (рис.3), які наочно демонструють переваги методів гідролізу для одержання гідроксиду заліза(III).



1 – при термічному гідролізі; 2 – при гідролізі у присутності карбаміду;  
3 – при осадженні аміаком

Рисунок 3 – Залежності розподілу агрегатів гідроксиду заліза(III) за розмірами (d, мкм)

Залежність (рис.3) 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.

На другому етапі досліджень було визначено склад, структуру та колірні характеристики затравних кристалів пігменту, одержаних методом термічного гідролізу, для доведення можливості використання даного методу у виробництві якісного продукту.

Дані електронномікроскопічного аналізу показали, що характер морфології гідроксиду заліза(III), синтезованого методом термічного гідролізу, зберігається, частки мають голчасту форму, характерну для жовтого залізоокисного пігменту. Проведений рентгенівський аналіз зразків показав (рис.4), що порошкоподібні осадки включають гідроксид заліза(III), характерний для жовтого залізоокисного пігменту.

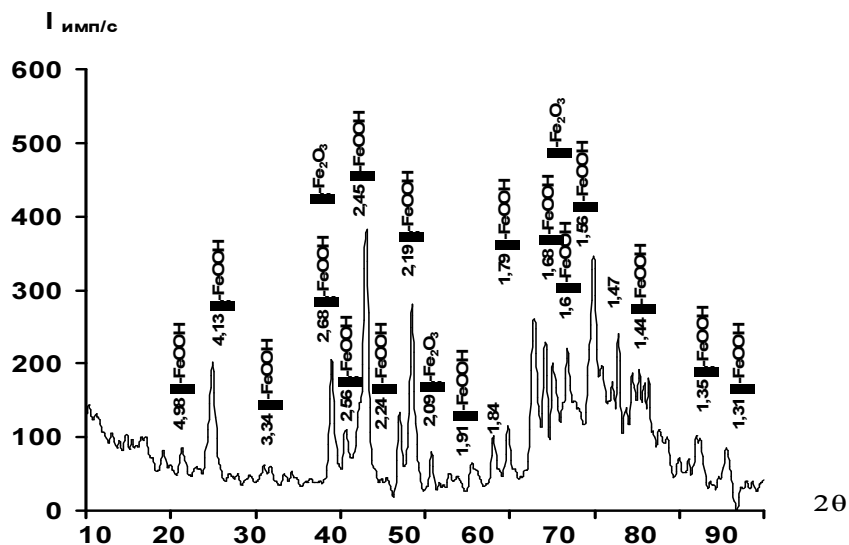


Рисунок 4 – Рентгенограма зразку дисперсної фази одержаної методом термогідролізу



Візуальна характеристика одержаного осаду показує, що отриманий продукт має яскравий жовтий колір та відповідає кольору жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Інструментальне дослідження колірних характеристик синтезованого гідроксиду заліза(III) показало (табл.1), що досліджувані зразки за кольором близькі до заводського жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Колірний тон відповідає жовтому кольору (580-595 нм).

Таблиця 1 – Колірні характеристики

Зразок	Координати кольору			Координати кольорості		Чистота кольору, %	Колірний тон, нм
	X	Y	Z	X	Y		
Ж-0	55,55	45,93	6,643	0,5137	0,4248	55	589
Лаборат. зразок	57,29	46,87	7,897	0,5175	0,4178	55	588

**Висновки.** При термічному гідролізі за рахунок рівномірного прогріву реакційного середовища вдається виключити локальні пересичення в системі, а добром температури й концентрації вихідного розчину досягти оптимальних умов для одержання якісного продукту. Проведені дослідження з вивчення продуктів гідролізу показали можливість одержання осадів гідроксиду заліза(III) з вузьким розподілом часток за розмірами. Одержані дані з електронномікроскопічного, рентгеноструктурного аналізу та аналізу кольору показами можливість застосування термічного гідролізу на першій стадії синтезу жовтого залізоокисного пігменту.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Фолкер Шнайдер. Железоокисные пигменты компании Lanxess / Фолкер Шнайдер // The Chemical Journal. – 2009. – № 3. – С.44-47.
2. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А.Шабанова, В.В.Попов. – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2006. – 309с.
3. Біленький Е.Ф. Хімія й технологія пігментів / Е.Ф.Біленький, І.В.Рискин. – Л.: Хімія, 1974. – 656с.
4. Клещев Д.Г. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах / Клещев Д.Г., Шейкман А.И., Плетнев Р.Н. – Свердловск: УрО АН СССР, 1990. – 276с.
5. Алексеев В.Н. Количественный анализ / Алексеев В.Н. – М.: Химия, 1972. – 504с.
6. Лабораторні роботи й завдання по колоїдній хімії / під ред. Ю.Г.Фролова й А.С.Гродського. – М.: Хімія, 1986. – 216с.
7. Горловский И.А. Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов / Горловский И.А., Бочарова А.М., Суворова В.Д. – Л.: Химия, 1978. – 224с.
8. Мельников Б.И. Дослідження кінетики гомогенного гідролізу сульфату заліза(II) за наявності карбаміду / Мельников Б.І., Василенко І.А., Астрелін І.М. // Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». – 2008. – № 3. – С.130-134.
9. Василенко И.А. Исследование условий образования золя гидроксида железа(III) в буферных растворах сульфата железа(II) / И.А.Василенко, Б.И.Мельников, О.И.Полянчиков // Вопросы химии и химической технологии.– 2010. – №2. – С.93-98.
10. 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.

Надійшла до редколегії 27.09.02011.

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

## ДОСЛІДЖЕННЯ СТАДІЇ ОДЕРЖАННЯ ЗАТРАВНИХ КРИСТАЛІВ ЖОВТОГО ЗАЛІЗОКИСНОГО ПІГМЕНТУ

**Вступ.** Сьогодні синтетичні оксиди є найбільшою групою кольорових пігментів по обсягах споживання. Причиною настільки широкого поширення залізоокисних пігментів стала їхня доступність, простота використання, широка колірна палітра, стійкість до зовнішніх впливів і сумісність із багатьма матеріалами, включаючи пластмаси й бетон [1].

Найпоширенішою схемою одержання синтетичних залізоокисних пігментів є двостадійний технологічний процес із одержанням затравки у вигляді сполук заліза(III) і її подальший ріст шляхом поступової нейтралізації й окиснення реакційної маси [2, 3].

Фізичні властивості та фарбувальна здатність готового продукту 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 із заданими властивостями визначає якість одержаних затравних кристалів у вигляді високодисперсного осаду [2, 3].

Осади гідроксиду заліза(III) утворюються в результаті гідролізу солей заліза, який включає хімічні реакції утворення ряду проміжних продуктів та утворення твердої фази гідроксиду заліза(III) у вигляді важкорозчинної сполуки. При цьому залежно від умов проведення гідролізу утворюються гідроксиди і оксигідроксиди заліза з різною структурою та дисперсністю [4].

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 вивчений [4].

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

При цьому поставлено завдання: дослідити процес одержання затравних кристалів різними способами, визначити їх дисперсність, морфологію кристалів, чистоту кольору й склад отриманих осадів.

У якості вихідної сировини використовували розчини сульфату заліза(II) (ДСТУ 6881-94) з концентрацією 50-200 г/дм<sup>3</sup>.

Високодисперсний осад гідроксиду заліза(III) одержували в реакторі зі зворотним холодильником при заданій температурі, продуваючи реакційну суміш киснем повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. Утворення осаду фіксували за зміною оптичної щільності реагуючого розчину та зміною вихідної концентрації сульфату заліза(II).

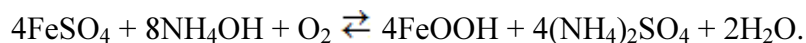
У ході реакції відбиралися проби розчину, у яких за допомогою приладу ФЭК-56М із застосуванням світлофільтра № 8 або № 9 ( $\lambda=620-625$  нм) вимірялася оптична щільність, фіксувалися значення рН реакційної суміші за допомогою іоніміру та визначалася концентрація сульфату заліза(II) перманганатометричним методом [5].

Дослідження проводили до утворення стійкого золю, коли оптична щільність не змінювалася впродовж 2-3 годин. Таким чином, одержували відносно стійкий золь, ха-

рактерний для промислових умов, у яких золі застосовують як затравочні кристали для синтезу жовтого залізоокисного пігменту [4]. За обмірюваними значеннями оптичної щільності турбидиметрическим методом були розраховані характерні розміри часток дисперсної фази за методикою [6] з урахуванням гідратних оболонок і голчастої форми часток гетиту ( $\alpha$ -FeOOH). Після закінчення реакції осади були відфільтровані для вивчення їх складу методом рентгеноструктурного аналізу та колірних характеристик (виміри проводили при джерелі світла «А»).

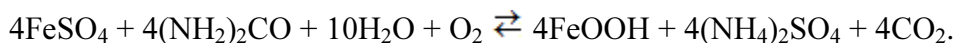
**Результати роботи.** У даній роботі наведені дослідження дисперсних осадів, отриманих трьома способами:

1. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза у присутності аміаку:



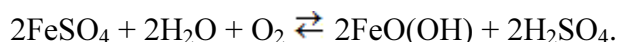
Аміак вводиться в розчин одноразово з розрахунку одержання 10% осаду, синтез необхідно вести за температури 30-40<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. При цьому рН реакційної суміші змінюється від 7 до 3-3,5, що можна вважати закінченням процесу синтезу [7]. Цей метод одержання затравних кристалів є найбільш поширеним у промисловості.

2. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза в 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 випадання осаду. Карбамід повільно гідролізує з утворенням іонів амонію, які слугують нейтралізатором у даному процесі. До того моменту, коли карбамід вступає у реакцію, він вже досить рівномірно розподілений у реакційній середовищі, забезпечуючи дуже м'який режим нейтралізації. Процес необхідно вести за температури 80-90<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину до досягнення рівноваги в системі, яка контролюється виміром концентрації сульфату заліза(II) у розчині. Оптимальною швидкістю подачі карбаміду є 1-2 г/ч на 1 дм<sup>3</sup> реакційного об'єму [8].

3. Термічний гідроліз солей заліза:

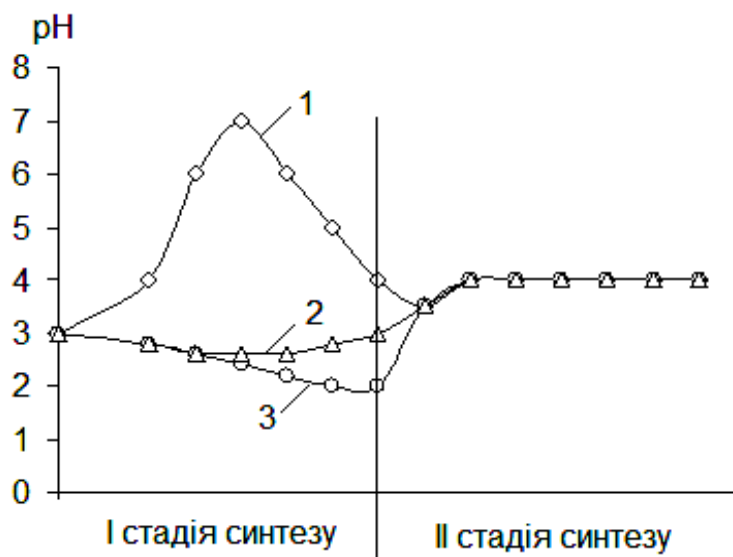


Використовуючи отримані рівноважні дані [9], експериментально були встановлені граничні технологічні параметри одержання гетиту гідролізом солей заліза без введення осадника. Процес термічного гідролізу необхідно вести за температури 60-100<sup>0</sup>С з подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину, рН реакційної суміші 2,5-3,5. Час ведення процесу гідролізу визначався досягненням рівноважної концентрації сульфату заліза(II) у розчині.

На рис.1 представлено порівняльний аналіз трьох методів одержання пігменту. Усі методи складаються із двох стадій: стадії одержання затравних кристалів і стадії росту часток пігменту. Наведений графік свідчить, що в «аміачному» методі одержання пігменту рН реакційної суміші змінюється на 4 одиниці, що призводить до протікання паралельних реакцій і утворення нецільового продукту. У методах термічного гідролізу і гідролізу в присутності карбаміду рН змінюється незначно, що дозволяє одержати пігмент однорідного складу.

Відомо, що реакція гідролізу карбаміду при 100<sup>0</sup>С протікає практично до кінця приблизно за 260 годин. Таку тривалість процесу можна віднести до недоліків методу. Тому перспективним на сьогоднішній день вважається метод термічного гідролізу, який виключає різкі зміни рН реакційної суміші і протікає за 100-120 хвилин. Так само цей метод можна вважати «безреагентним», що дозволить уникнути аварійних ситуа-

цій, пов'язаних з витоком токсичних речовин (аміаку), і утворення стічних вод багатокомпонентного складу.

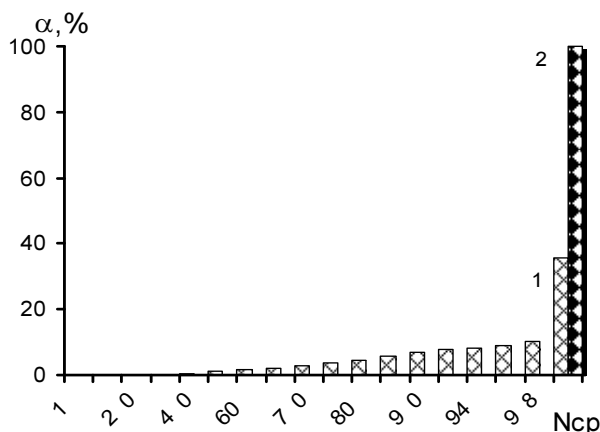


1 – метод гідролізу у присутності аміаку; 2 – метод гідролізу у присутності карбаміду;  
3 – метод термічного гідролізу

Рисунок 1 – Зміна рН реакційної суміші у процесі синтезу пігменту

Перспективність методу гідролізу підтверджують залежності, наведені на рис.2, 3. Методом математичного моделювання процесу утворення твердої фази [10] і методом експериментальних досліджень були отримані наступні результати.

На рис.2 представлені залежності розподілу агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами, одержані розрахунковим шляхом ( $N_{\text{ср}}$  – середня кількість часток в агрегаті). З рисунка видно, що при гідролізі у присутності карбаміду утворюються частки з вузьким розподілом часток за розмірами, що дозволяє синтезувати якісний пігмент з високими пігментними властивостями.

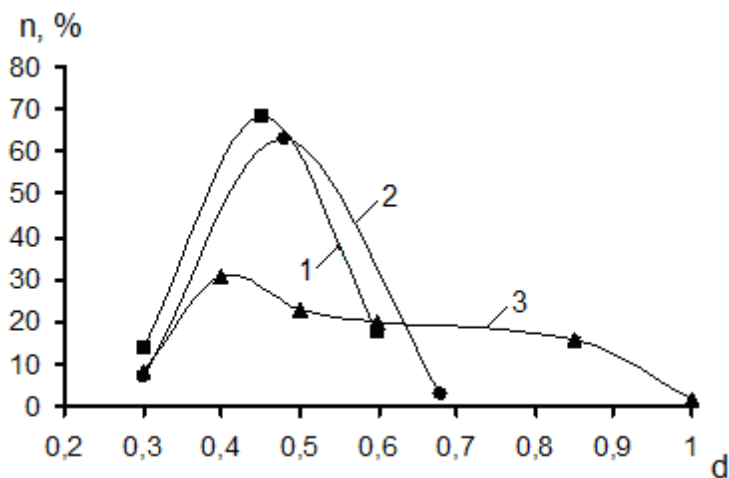


1 – при осадженні аміаком; 2 – при гідролізі з карбамідом

Рисунок 2 – Розподіл агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами

Результати математичного моделювання якісно показали перевагу методу гідролізу, а розроблена математична модель осадження може бути використана для прогнозування й регулювання дисперсного складу твердої фази з метою одержання високоякісних пігментів і інших залізовмісних дисперсних матеріалів.

Теоретичні дослідження були підтверджені експериментально. Був проведений порівняльний дисперсійний аналіз твердої фази, одержаної вищезазначеними методами. У результаті були отримані залежності розподілу часток за розмірами (рис.3), які наочно демонструють переваги методів гідролізу для одержання гідроксиду заліза(III).



1 – при термічному гідролізі; 2 – при гідролізі у присутності карбаміду;  
3 – при осадженні аміаком

Рисунок 3 – Залежності розподілу агрегатів гідроксиду заліза(III) за розмірами (d, мкм)

Залежність (рис.3) 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.

На другому етапі досліджень було визначено склад, структуру та колірні характеристики затравних кристалів пігменту, одержаних методом термічного гідролізу, для доведення можливості використання даного методу у виробництві якісного продукту.

Дані електронномікроскопічного аналізу показали, що характер морфології гідроксиду заліза(III), синтезованого методом термічного гідролізу, зберігається, частки мають голчасту форму, характерну для жовтого залізоокисного пігменту. Проведений рентгенівський аналіз зразків показав (рис.4), що порошкоподібні осадки включають гідроксид заліза(III), характерний для жовтого залізоокисного пігменту.

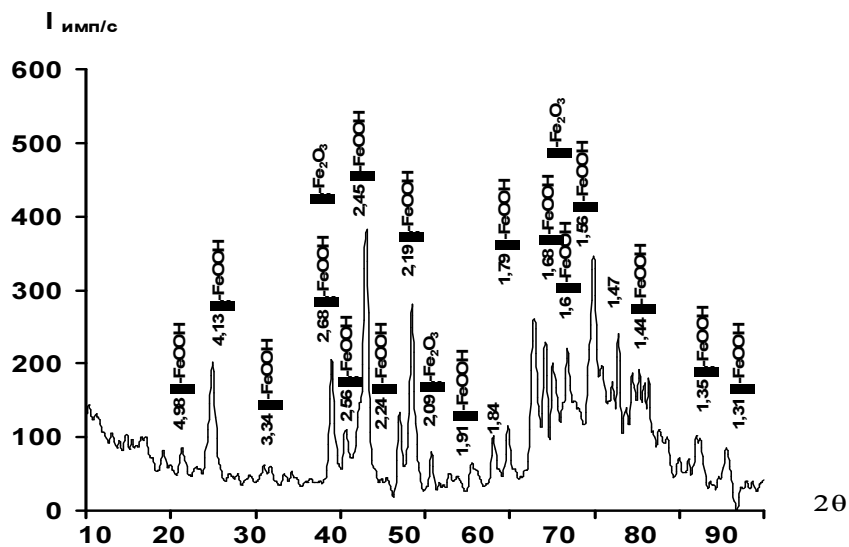


Рисунок 4 – Рентгенограма зразку дисперсної фази одержаної методом термогідролізу

Візуальна характеристика одержаного осаду показує, що отриманий продукт має яскравий жовтий колір та відповідає кольору жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Інструментальне дослідження колірних характеристик синтезованого гідроксиду заліза(III) показало (табл.1), що досліджувані зразки за кольором близькі до заводського жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Колірний тон відповідає жовтому кольору (580-595 нм).

Таблиця 1 – Колірні характеристики

Зразок	Координати кольору			Координати кольорості		Чистота кольору, %	Колірний тон, нм
	X	Y	Z	X	Y		
Ж-0	55,55	45,93	6,643	0,5137	0,4248	55	589
Лаборат. зразок	57,29	46,87	7,897	0,5175	0,4178	55	588

**Висновки.** При термічному гідролізі за рахунок рівномірного прогріву реакційного середовища вдається виключити локальні пересичення в системі, а доборою температури й концентрації вихідного розчину досягти оптимальних умов для одержання якісного продукту. Проведені дослідження з вивчення продуктів гідролізу показали можливість одержання осадів гідроксиду заліза(III) з вузьким розподілом часток за розмірами. Одержані дані з електронномікроскопічного, рентгеноструктурного аналізу та аналізу кольору показують можливість застосування термічного гідролізу на першій стадії синтезу жовтого залізоокисного пігменту.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Фолкер Шнайдер. Железоокисные пигменты компании Lanxess / Фолкер Шнайдер // The Chemical Journal. – 2009. – № 3. – С.44-47.
2. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А.Шабанова, В.В.Попов. – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2006. – 309с.
3. Біленький Е.Ф. Хімія й технологія пігментів / Е.Ф.Біленький, І.В.Рискин. – Л.: Хімія, 1974. – 656с.
4. Клещев Д.Г. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах / Клещев Д.Г., Шейкман А.И., Плетнев Р.Н. – Свердловск: УрО АН СССР, 1990. – 276с.
5. Алексеев В.Н. Количественный анализ / Алексеев В.Н. – М.: Химия, 1972. – 504с.
6. Лабораторні роботи й завдання по колоїдній хімії / під ред. Ю.Г.Фролова й А.С.Гродського. – М.: Хімія, 1986. – 216с.
7. Горловский И.А. Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов / Горловский И.А., Бочарова А.М., Суворова В.Д. – Л.: Химия, 1978. – 224с.
8. Мельников Б.И. Дослідження кінетики гомогенного гідролізу сульфату заліза(II) за наявності карбаміду / Мельников Б.І., Василенко І.А., Астрелін І.М. // Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». – 2008. – № 3. – С.130-134.
9. Василенко И.А. Исследование условий образования золя гидроксида железа(III) в буферных растворах сульфата железа(II) / И.А.Василенко, Б.И.Мельников, О.И.Полянчиков // Вопросы химии и химической технологии.– 2010. – №2. – С.93-98.
10. 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.

Надійшла до редколегії 27.09.02011.

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

## ДОСЛІДЖЕННЯ СТАДІЇ ОДЕРЖАННЯ ЗАТРАВНИХ КРИСТАЛІВ ЖОВТОГО ЗАЛІЗОКИСНОГО ПІГМЕНТУ

**Вступ.** Сьогодні синтетичні оксиди є найбільшою групою кольорових пігментів по обсягах споживання. Причиною настільки широкого поширення залізоокисних пігментів стала їхня доступність, простота використання, широка колірна палітра, стійкість до зовнішніх впливів і сумісність із багатьма матеріалами, включаючи пластмаси й бетон [1].

Найпоширенішою схемою одержання синтетичних залізоокисних пігментів є двостадійний технологічний процес із одержанням затравки у вигляді сполук заліза(III) і її подальший ріст шляхом поступової нейтралізації й окиснення реакційної маси [2, 3].

Фізичні властивості та фарбувальна здатність готового продукту 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 із заданими властивостями визначає якість одержаних затравних кристалів у вигляді високодисперсного осаду [2, 3].

Осади гідроксиду заліза(III) утворюються в результаті гідролізу солей заліза, який включає хімічні реакції утворення ряду проміжних продуктів та утворення твердої фази гідроксиду заліза(III) у вигляді важкорозчинної сполуки. При цьому залежно від умов проведення гідролізу утворюються гідроксиди і оксигідроксиди заліза з різною структурою та дисперсністю [4].

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 вивчений [4].

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

При цьому поставлено завдання: дослідити процес одержання затравних кристалів різними способами, визначити їх дисперсність, морфологію кристалів, чистоту кольору й склад отриманих осадів.

У якості вихідної сировини використовували розчини сульфату заліза(II) (ДСТУ 6881-94) з концентрацією 50-200 г/дм<sup>3</sup>.

Високодисперсний осад гідроксиду заліза(III) одержували в реакторі зі зворотним холодильником при заданій температурі, продуваючи реакційну суміш киснем повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. Утворення осаду фіксували за зміною оптичної щільності реагуючого розчину та зміною вихідної концентрації сульфату заліза(II).

У ході реакції відбиралися проби розчину, у яких за допомогою приладу ФЭК-56М із застосуванням світлофільтра № 8 або № 9 ( $\lambda=620-625$  нм) вимірялася оптична щільність, фіксувалися значення рН реакційної суміші за допомогою іоніміру та визначалася концентрація сульфату заліза(II) перманганатометричним методом [5].

Дослідження проводили до утворення стійкого золю, коли оптична щільність не змінювалася впродовж 2-3 годин. Таким чином, одержували відносно стійкий золь, ха-

рактерний для промислових умов, у яких золі застосовують як затравочні кристали для синтезу жовтого залізоокисного пігменту [4]. За обмірюваними значеннями оптичної щільності турбидиметрическим методом були розраховані характерні розміри часток дисперсної фази за методикою [6] з урахуванням гідратних оболонок і голчастої форми часток гетиту ( $\alpha$ -FeOOH). Після закінчення реакції осади були відфільтровані для вивчення їх складу методом рентгеноструктурного аналізу та колірних характеристик (виміри проводили при джерелі світла «А»).

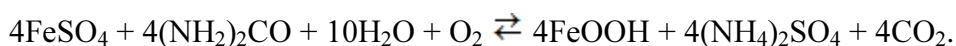
**Результати роботи.** У даній роботі наведені дослідження дисперсних осадів, отриманих трьома способами:

1. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза у присутності аміаку:



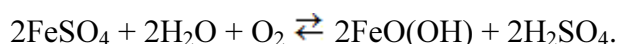
Аміак вводиться в розчин одноразово з розрахунку одержання 10% осаду, синтез необхідно вести за температури 30-40<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. При цьому рН реакційної суміші змінюється від 7 до 3-3,5, що можна вважати закінченням процесу синтезу [7]. Цей метод одержання затравних кристалів є найбільш поширеним у промисловості.

2. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза в 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 випадання осаду. Карбамід повільно гідролізує з утворенням іонів амонію, які слугують нейтралізатором у даному процесі. До того моменту, коли карбамід вступає у реакцію, він вже досить рівномірно розподілений у реакційній середовищі, забезпечуючи дуже м'який режим нейтралізації. Процес необхідно вести за температури 80-90<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину до досягнення рівноваги в системі, яка контролюється виміром концентрації сульфату заліза(II) у розчині. Оптимальною швидкістю подачі карбаміду є 1-2 г/ч на 1 дм<sup>3</sup> реакційного об'єму [8].

3. Термічний гідроліз солей заліза:



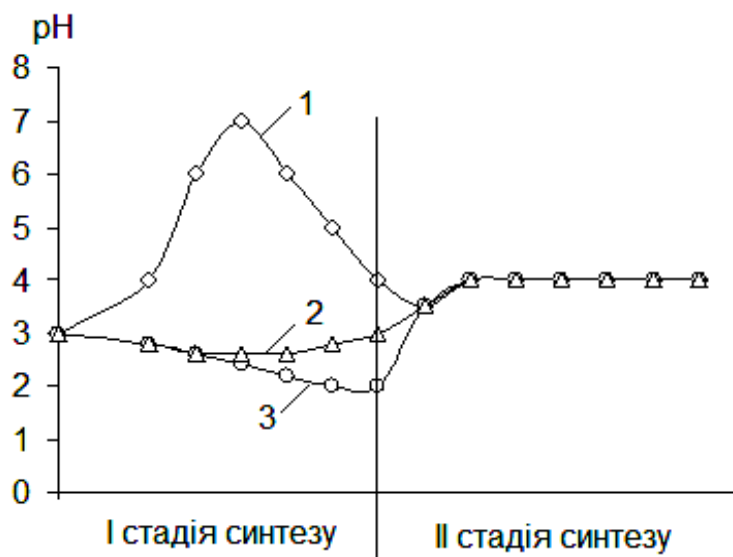
Використовуючи отримані рівноважні дані [9], експериментально були встановлені граничні технологічні параметри одержання гетиту гідролізом солей заліза без введення осадника. Процес термічного гідролізу необхідно вести за температури 60-100<sup>0</sup>С з подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину, рН реакційної суміші 2,5-3,5. Час ведення процесу гідролізу визначався досягненням рівноважної концентрації сульфату заліза(II) у розчині.

На рис.1 представлено порівняльний аналіз трьох методів одержання пігменту. Усі методи складаються із двох стадій: стадії одержання затравних кристалів і стадії росту часток пігменту. Наведений графік свідчить, що в «аміачному» методі одержання пігменту рН реакційної суміші змінюється на 4 одиниці, що призводить до протікання паралельних реакцій і утворення нецільового продукту. У методах термічного гідролізу і гідролізу в присутності карбаміду рН змінюється незначно, що дозволяє одержати пігмент однорідного складу.

Відомо, що реакція гідролізу карбаміду при 100<sup>0</sup>С протікає практично до кінця приблизно за 260 годин. Таку тривалість процесу можна віднести до недоліків методу. Тому перспективним на сьогоднішній день вважається метод термічного гідролізу, який виключає різкі зміни рН реакційної суміші і протікає за 100-120 хвилин. Так само цей метод можна вважати «безреагентним», що дозволить уникнути аварійних ситуа-



цій, пов'язаних з витоком токсичних речовин (аміаку), і утворення стічних вод багатокомпонентного складу.

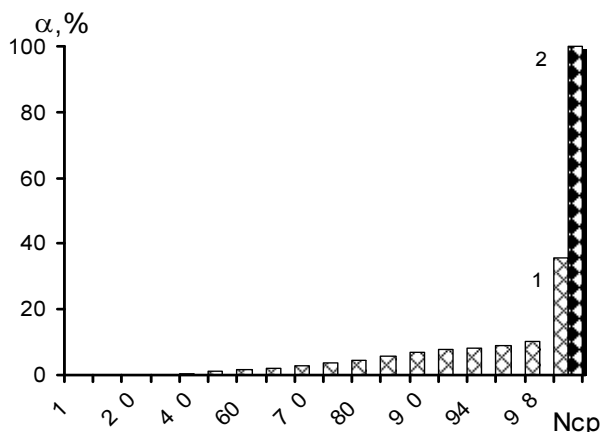


1 – метод гідролізу у присутності аміаку; 2 – метод гідролізу у присутності карбаміду;  
3 – метод термічного гідролізу

Рисунок 1 – Зміна рН реакційної суміші у процесі синтезу пігменту

Перспективність методу гідролізу підтверджують залежності, наведені на рис.2, 3. Методом математичного моделювання процесу утворення твердої фази [10] і методом експериментальних досліджень були отримані наступні результати.

На рис.2 представлені залежності розподілу агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами, одержані розрахунковим шляхом ( $N_{\text{ср}}$  – середня кількість часток в агрегаті). З рисунка видно, що при гідролізі у присутності карбаміду утворюються частки з вузьким розподілом часток за розмірами, що дозволяє синтезувати якісний пігмент з високими пігментними властивостями.

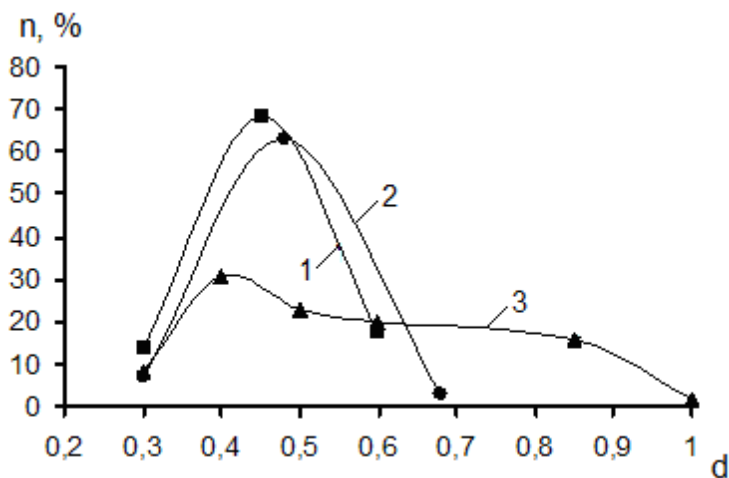


1 – при осадженні аміаком; 2 – при гідролізі з карбамідом

Рисунок 2 – Розподіл агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами

Результати математичного моделювання якісно показали перевагу методу гідролізу, а розроблена математична модель осадження може бути використана для прогнозування й регулювання дисперсного складу твердої фази з метою одержання високоякісних пігментів і інших залізовмісних дисперсних матеріалів.

Теоретичні дослідження були підтверджені експериментально. Був проведений порівняльний дисперсійний аналіз твердої фази, одержаної вищезазначеними методами. У результаті були отримані залежності розподілу часток за розмірами (рис.3), які наочно демонструють переваги методів гідролізу для одержання гідроксиду заліза(III).



1 – при термічному гідролізі; 2 – при гідролізі у присутності карбаміду;  
3 – при осадженні аміаком

Рисунок 3 – Залежності розподілу агрегатів гідроксиду заліза(III) за розмірами (d, мкм)

Залежність (рис.3) 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.

На другому етапі досліджень було визначено склад, структуру та колірні характеристики затравних кристалів пігменту, одержаних методом термічного гідролізу, для доведення можливості використання даного методу у виробництві якісного продукту.

Дані електронномікроскопічного аналізу показали, що характер морфології гідроксиду заліза(III), синтезованого методом термічного гідролізу, зберігається, частки мають голчасту форму, характерну для жовтого залізоокисного пігменту. Проведений рентгенівський аналіз зразків показав (рис.4), що порошкоподібні осадки включають гідроксид заліза(III), характерний для жовтого залізоокисного пігменту.

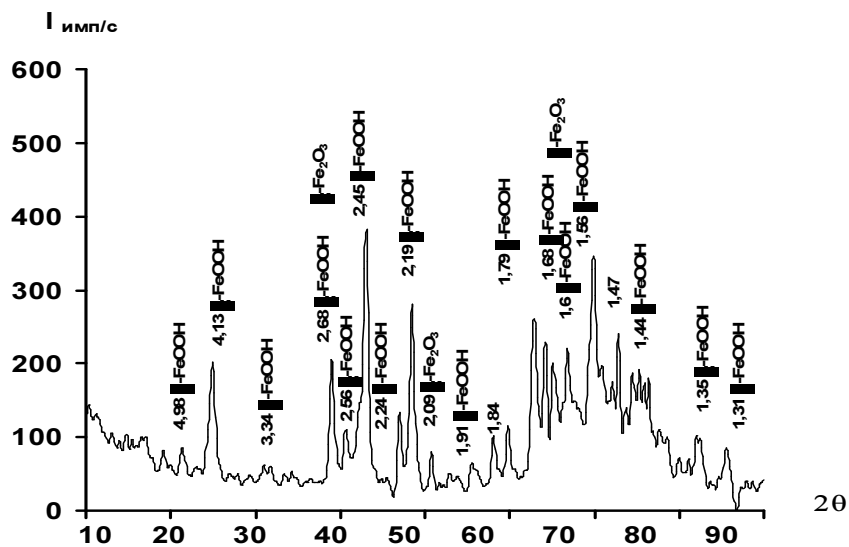


Рисунок 4 – Рентгенограма зразку дисперсної фази одержаної методом термогідролізу

Візуальна характеристика одержаного осаду показує, що отриманий продукт має яскравий жовтий колір та відповідає кольору жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Інструментальне дослідження колірних характеристик синтезованого гідроксиду заліза(III) показало (табл.1), що досліджувані зразки за кольором близькі до заводського жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Колірний тон відповідає жовтому кольору (580-595 нм).

Таблиця 1 – Колірні характеристики

Зразок	Координати кольору			Координати кольорості		Чистота кольору, %	Колірний тон, нм
	X	Y	Z	X	Y		
Ж-0	55,55	45,93	6,643	0,5137	0,4248	55	589
Лаборат. зразок	57,29	46,87	7,897	0,5175	0,4178	55	588

**Висновки.** При термічному гідролізі за рахунок рівномірного прогріву реакційного середовища вдається виключити локальні пересичення в системі, а доборою температури й концентрації вихідного розчину досягти оптимальних умов для одержання якісного продукту. Проведені дослідження з вивчення продуктів гідролізу показали можливість одержання осадів гідроксиду заліза(III) з вузьким розподілом часток за розмірами. Одержані дані з електронномікроскопічного, рентгеноструктурного аналізу та аналізу кольору показують можливість застосування термічного гідролізу на першій стадії синтезу жовтого залізоокисного пігменту.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Фолкер Шнайдер. Железоокисные пигменты компании Lanxess / Фолкер Шнайдер // The Chemical Journal. – 2009. – № 3. – С.44-47.
2. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А.Шабанова, В.В.Попов. – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2006. – 309с.
3. Біленький Е.Ф. Хімія й технологія пігментів / Е.Ф.Біленький, І.В.Рискин. – Л.: Хімія, 1974. – 656с.
4. Клещев Д.Г. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах / Клещев Д.Г., Шейкман А.И., Плетнев Р.Н. – Свердловск: УрО АН СССР, 1990. – 276с.
5. Алексеев В.Н. Количественный анализ / Алексеев В.Н. – М.: Химия, 1972. – 504с.
6. Лабораторні роботи й завдання по колоїдній хімії / під ред. Ю.Г.Фролова й А.С.Гродського. – М.: Хімія, 1986. – 216с.
7. Горловский И.А. Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов / Горловский И.А., Бочарова А.М., Суворова В.Д. – Л.: Химия, 1978. – 224с.
8. Мельников Б.И. Дослідження кінетики гомогенного гідролізу сульфату заліза(II) за наявності карбаміду / Мельников Б.І., Василенко І.А., Астрелін І.М. // Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». – 2008. – № 3. – С.130-134.
9. Василенко И.А. Исследование условий образования золя гидроксида железа(III) в буферных растворах сульфата железа(II) / И.А.Василенко, Б.И.Мельников, О.И.Полянчиков // Вопросы химии и химической технологии.– 2010. – №2. – С.93-98.
10. 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.

Надійшла до редколегії 27.09.02011.

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

## ДОСЛІДЖЕННЯ СТАДІЇ ОДЕРЖАННЯ ЗАТРАВНИХ КРИСТАЛІВ ЖОВТОГО ЗАЛІЗОКИСНОГО ПІГМЕНТУ

**Вступ.** Сьогодні синтетичні оксиди є найбільшою групою кольорових пігментів по обсягах споживання. Причиною настільки широкого поширення залізоокисних пігментів стала їхня доступність, простота використання, широка колірна палітра, стійкість до зовнішніх впливів і сумісність із багатьма матеріалами, включаючи пластмаси й бетон [1].

Найпоширенішою схемою одержання синтетичних залізоокисних пігментів є двостадійний технологічний процес із одержанням затравки у вигляді сполук заліза(III) і її подальший ріст шляхом поступової нейтралізації й окиснення реакційної маси [2, 3].

Фізичні властивості та фарбувальна здатність готового продукту 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 із заданими властивостями визначає якість одержаних затравних кристалів у вигляді високодисперсного осаду [2, 3].

Осади гідроксиду заліза(III) утворюються в результаті гідролізу солей заліза, який включає хімічні реакції утворення ряду проміжних продуктів та утворення твердої фази гідроксиду заліза(III) у вигляді важкорозчинної сполуки. При цьому залежно від умов проведення гідролізу утворюються гідроксиди і оксигідроксиди заліза з різною структурою та дисперсністю [4].

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 вивчений [4].

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

При цьому поставлено завдання: дослідити процес одержання затравних кристалів різними способами, визначити їх дисперсність, морфологію кристалів, чистоту кольору й склад отриманих осадів.

У якості вихідної сировини використовували розчини сульфату заліза(II) (ДСТУ 6881-94) з концентрацією 50-200 г/дм<sup>3</sup>.

Високодисперсний осад гідроксиду заліза(III) одержували в реакторі зі зворотним холодильником при заданій температурі, продуваючи реакційну суміш киснем повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. Утворення осаду фіксували за зміною оптичної щільності реагуючого розчину та зміною вихідної концентрації сульфату заліза(II).

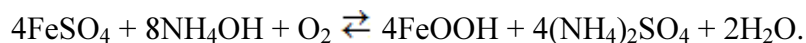
У ході реакції відбиралися проби розчину, у яких за допомогою приладу ФЭК-56М із застосуванням світлофільтра № 8 або № 9 ( $\lambda=620-625$  нм) вимірялася оптична щільність, фіксувалися значення рН реакційної суміші за допомогою іоніміру та визначалася концентрація сульфату заліза(II) перманганатометричним методом [5].

Дослідження проводили до утворення стійкого золю, коли оптична щільність не змінювалася впродовж 2-3 годин. Таким чином, одержували відносно стійкий золь, ха-

рактерний для промислових умов, у яких золі застосовують як затравочні кристали для синтезу жовтого залізоокисного пігменту [4]. За обмірюваними значеннями оптичної щільності турбидиметрическим методом були розраховані характерні розміри часток дисперсної фази за методикою [6] з урахуванням гідратних оболонок і голчастої форми часток гетиту ( $\alpha$ -FeOOH). Після закінчення реакції осади були відфільтровані для вивчення їх складу методом рентгеноструктурного аналізу та колірних характеристик (виміри проводили при джерелі світла «А»).

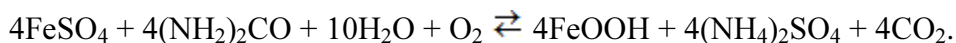
**Результати роботи.** У даній роботі наведені дослідження дисперсних осадів, отриманих трьома способами:

1. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза у присутності аміаку:



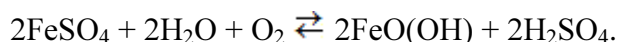
Аміак вводиться в розчин одноразово з розрахунку одержання 10% осаду, синтез необхідно вести за температури 30-40<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. При цьому рН реакційної суміші змінюється від 7 до 3-3,5, що можна вважати закінченням процесу синтезу [7]. Цей метод одержання затравних кристалів є найбільш поширеним у промисловості.

2. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза в 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 випадання осаду. Карбамід повільно гідролізує з утворенням іонів амонію, які слугують нейтралізатором у даному процесі. До того моменту, коли карбамід вступає у реакцію, він вже досить рівномірно розподілений у реакційній середовищі, забезпечуючи дуже м'який режим нейтралізації. Процес необхідно вести за температури 80-90<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину до досягнення рівноваги в системі, яка контролюється виміром концентрації сульфату заліза(II) у розчині. Оптимальною швидкістю подачі карбаміду є 1-2 г/ч на 1 дм<sup>3</sup> реакційного об'єму [8].

3. Термічний гідроліз солей заліза:



Використовуючи отримані рівноважні дані [9], експериментально були встановлені граничні технологічні параметри одержання гетиту гідролізом солей заліза без введення осадника. Процес термічного гідролізу необхідно вести за температури 60-100<sup>0</sup>С з подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину, рН реакційної суміші 2,5-3,5. Час ведення процесу гідролізу визначався досягненням рівноважної концентрації сульфату заліза(II) у розчині.

На рис.1 представлено порівняльний аналіз трьох методів одержання пігменту. Усі методи складаються із двох стадій: стадії одержання затравних кристалів і стадії росту часток пігменту. Наведений графік свідчить, що в «аміачному» методі одержання пігменту рН реакційної суміші змінюється на 4 одиниці, що призводить до протікання паралельних реакцій і утворення нецільового продукту. У методах термічного гідролізу і гідролізу в присутності карбаміду рН змінюється незначно, що дозволяє одержати пігмент однорідного складу.

Відомо, що реакція гідролізу карбаміду при 100<sup>0</sup>С протікає практично до кінця приблизно за 260 годин. Таку тривалість процесу можна віднести до недоліків методу. Тому перспективним на сьогоднішній день вважається метод термічного гідролізу, який виключає різкі зміни рН реакційної суміші і протікає за 100-120 хвилин. Так само цей метод можна вважати «безреагентним», що дозволить уникнути аварійних ситуа-

цій, пов'язаних з витоком токсичних речовин (аміаку), і утворення стічних вод багатокомпонентного складу.

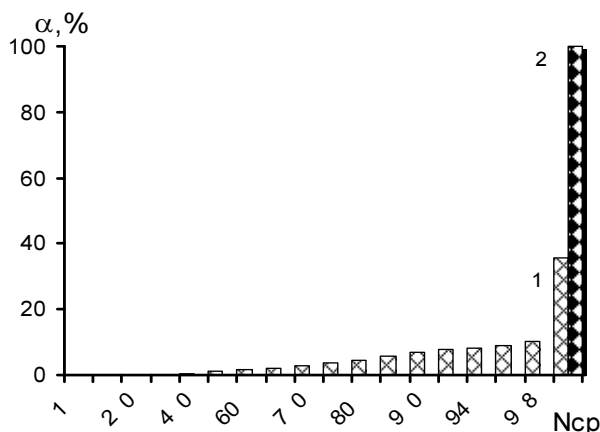


1 – метод гідролізу у присутності аміаку; 2 – метод гідролізу у присутності карбаміду;  
3 – метод термічного гідролізу

Рисунок 1 – Зміна рН реакційної суміші у процесі синтезу пігменту

Перспективність методу гідролізу підтверджують залежності, наведені на рис.2, 3. Методом математичного моделювання процесу утворення твердої фази [10] і методом експериментальних досліджень були отримані наступні результати.

На рис.2 представлені залежності розподілу агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами, одержані розрахунковим шляхом ( $N_{\text{ср}}$  – середня кількість часток в агрегаті). З рисунка видно, що при гідролізі у присутності карбаміду утворюються частки з вузьким розподілом часток за розмірами, що дозволяє синтезувати якісний пігмент з високими пігментними властивостями.

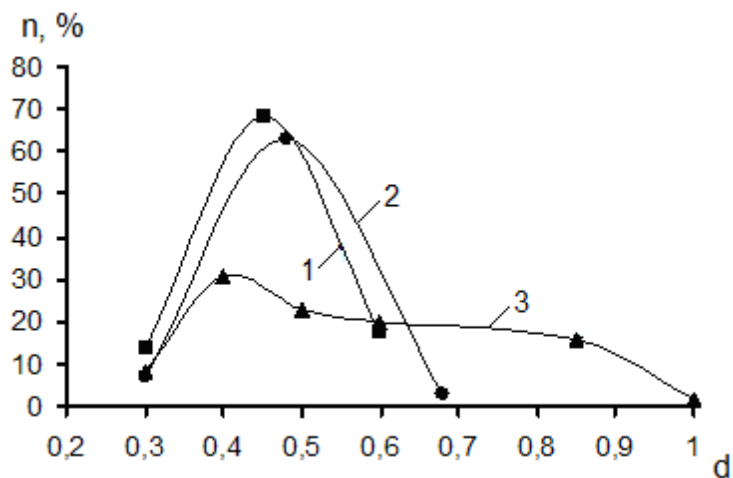


1 – при осадженні аміаком; 2 – при гідролізі з карбамідом

Рисунок 2 – Розподіл агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами

Результати математичного моделювання якісно показали перевагу методу гідролізу, а розроблена математична модель осадження може бути використана для прогнозування й регулювання дисперсного складу твердої фази з метою одержання високоякісних пігментів і інших залізовмісних дисперсних матеріалів.

Теоретичні дослідження були підтверджені експериментально. Був проведений порівняльний дисперсійний аналіз твердої фази, одержаної вищезазначеними методами. У результаті були отримані залежності розподілу часток за розмірами (рис.3), які наочно демонструють переваги методів гідролізу для одержання гідроксиду заліза(III).



1 – при термічному гідролізі; 2 – при гідролізі у присутності карбаміду;  
3 – при осадженні аміаком

Рисунок 3 – Залежності розподілу агрегатів гідроксиду заліза(III) за розмірами (d, мкм)

Залежність (рис.3) 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.

На другому етапі досліджень було визначено склад, структуру та колірні характеристики затравних кристалів пігменту, одержаних методом термічного гідролізу, для доведення можливості використання даного методу у виробництві якісного продукту.

Дані електронномікроскопічного аналізу показали, що характер морфології гідроксиду заліза(III), синтезованого методом термічного гідролізу, зберігається, частки мають голчасту форму, характерну для жовтого залізоокисного пігменту. Проведений рентгенівський аналіз зразків показав (рис.4), що порошкоподібні осадки включають гідроксид заліза(III), характерний для жовтого залізоокисного пігменту.

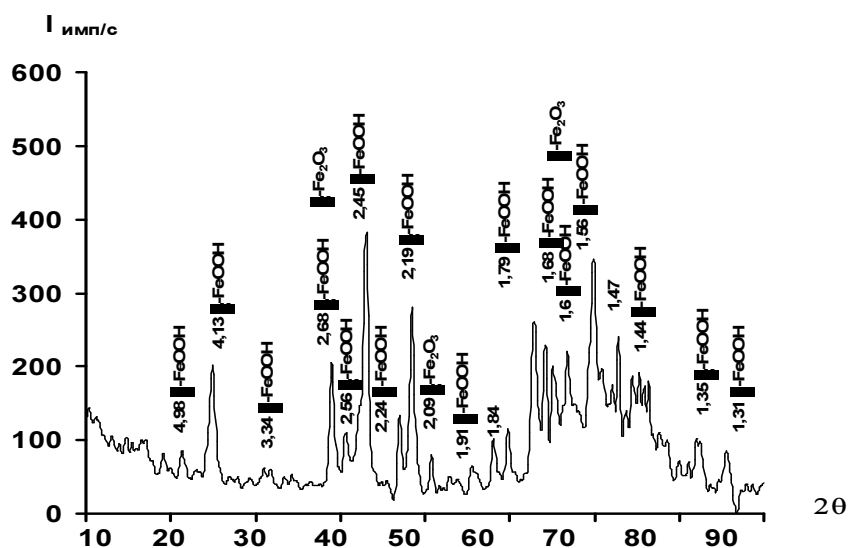


Рисунок 4 – Рентгенограма зразку дисперсної фази одержаної методом термогідролізу

Візуальна характеристика одержаного осаду показує, що отриманий продукт має яскравий жовтий колір та відповідає кольору жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Інструментальне дослідження колірних характеристик синтезованого гідроксиду заліза(III) показало (табл.1), що досліджувані зразки за кольором близькі до заводського жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Колірний тон відповідає жовтому кольору (580-595 нм).

Таблиця 1 – Колірні характеристики

Зразок	Координати кольору			Координати кольорості		Чистота кольору, %	Колірний тон, нм
	X	Y	Z	X	Y		
Ж-0	55,55	45,93	6,643	0,5137	0,4248	55	589
Лаборат. зразок	57,29	46,87	7,897	0,5175	0,4178	55	588

**Висновки.** При термічному гідролізі за рахунок рівномірного прогріву реакційного середовища вдається виключити локальні пересичення в системі, а добром температури й концентрації вихідного розчину досягти оптимальних умов для одержання якісного продукту. Проведені дослідження з вивчення продуктів гідролізу показали можливість одержання осадів гідроксиду заліза(III) з вузьким розподілом часток за розмірами. Одержані дані з електронномікроскопічного, рентгеноструктурного аналізу та аналізу кольору показами можливість застосування термічного гідролізу на першій стадії синтезу жовтого залізоокисного пігменту.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Фолкер Шнайдер. Железоокисные пигменты компании Lanxess / Фолкер Шнайдер // The Chemical Journal. – 2009. – № 3. – С.44-47.
2. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А.Шабанова, В.В.Попов. – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2006. – 309с.
3. Біленький Е.Ф. Хімія й технологія пігментів / Е.Ф.Біленький, І.В.Рискин. – Л.: Хімія, 1974. – 656с.
4. Клещев Д.Г. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах / Клещев Д.Г., Шейкман А.И., Плетнев Р.Н. – Свердловск: УрО АН СССР, 1990. – 276с.
5. Алексеев В.Н. Количественный анализ / Алексеев В.Н. – М.: Химия, 1972. – 504с.
6. Лабораторні роботи й завдання по колоїдній хімії / під ред. Ю.Г.Фролова й А.С.Гродського. – М.: Хімія, 1986. – 216с.
7. Горловский И.А. Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов / Горловский И.А., Бочарова А.М., Суворова В.Д. – Л.: Химия, 1978. – 224с.
8. Мельников Б.И. Дослідження кінетики гомогенного гідролізу сульфату заліза(II) за наявності карбаміду / Мельников Б.І., Василенко І.А., Астрелін І.М. // Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». – 2008. – № 3. – С.130-134.
9. Василенко И.А. Исследование условий образования золя гидроксида железа(III) в буферных растворах сульфата железа(II) / И.А.Василенко, Б.И.Мельников, О.И.Полянчиков // Вопросы химии и химической технологии.– 2010. – №2. – С.93-98.
10. 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 «ХПІ». – 2009. – №24. – С.38-46.

Надійшла до редколегії 27.09.02011.



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

## ДОСЛІДЖЕННЯ СТАДІЇ ОДЕРЖАННЯ ЗАТРАВНИХ КРИСТАЛІВ ЖОВТОГО ЗАЛІЗОКИСНОГО ПІГМЕНТУ

**Вступ.** Сьогодні синтетичні оксиди є найбільшою групою кольорових пігментів по обсягах споживання. Причиною настільки широкого поширення залізоокисних пігментів стала їхня доступність, простота використання, широка колірна палітра, стійкість до зовнішніх впливів і сумісність із багатьма матеріалами, включаючи пластмаси й бетон [1].

Найпоширенішою схемою одержання синтетичних залізоокисних пігментів є двостадійний технологічний процес із одержанням затравки у вигляді сполук заліза(III) і її подальший ріст шляхом поступової нейтралізації й окиснення реакційної маси [2, 3].

Фізичні властивості та фарбувальна здатність готового продукту 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 із заданими властивостями визначає якість одержаних затравних кристалів у вигляді високодисперсного осаду [2, 3].

Осади гідроксиду заліза(III) утворюються в результаті гідролізу солей заліза, який включає хімічні реакції утворення ряду проміжних продуктів та утворення твердої фази гідроксиду заліза(III) у вигляді важкорозчинної сполуки. При цьому залежно від умов проведення гідролізу утворюються гідроксиди і оксигідроксиди заліза з різною структурою та дисперсністю [4].

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 вивчений [4].

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

При цьому поставлено завдання: дослідити процес одержання затравних кристалів різними способами, визначити їх дисперсність, морфологію кристалів, чистоту кольору й склад отриманих осадів.

У якості вихідної сировини використовували розчини сульфату заліза(II) (ДСТУ 6881-94) з концентрацією 50-200 г/дм<sup>3</sup>.

Високодисперсний осад гідроксиду заліза(III) одержували в реакторі зі зворотним холодильником при заданій температурі, продуваючи реакційну суміш киснем повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. Утворення осаду фіксували за зміною оптичної щільності реагуючого розчину та зміною вихідної концентрації сульфату заліза(II).

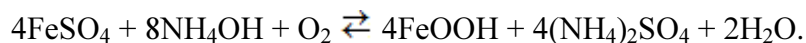
У ході реакції відбиралися проби розчину, у яких за допомогою приладу ФЭК-56М із застосуванням світлофільтра № 8 або № 9 ( $\lambda=620-625$  нм) вимірялася оптична щільність, фіксувалися значення рН реакційної суміші за допомогою іономіру та визначалася концентрація сульфату заліза(II) перманганатометричним методом [5].

Дослідження проводили до утворення стійкого золю, коли оптична щільність не змінювалася впродовж 2-3 годин. Таким чином, одержували відносно стійкий золь, ха-

рактерний для промислових умов, у яких золі застосовують як затравочні кристали для синтезу жовтого залізоокисного пігменту [4]. За обмірюваними значеннями оптичної щільності турбидиметрическим методом були розраховані характерні розміри часток дисперсної фази за методикою [6] з урахуванням гідратних оболонок і голчастої форми часток гетиту ( $\alpha$ -FeOOH). Після закінчення реакції осади були відфільтровані для вивчення їх складу методом рентгеноструктурного аналізу та колірних характеристик (виміри проводили при джерелі світла «А»).

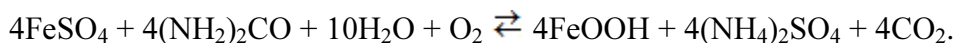
**Результати роботи.** У даній роботі наведені дослідження дисперсних осадів, отриманих трьома способами:

1. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза у присутності аміаку:



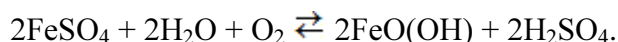
Аміак вводиться в розчин одноразово з розрахунку одержання 10% осаду, синтез необхідно вести за температури 30-40<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. При цьому рН реакційної суміші змінюється від 7 до 3-3,5, що можна вважати закінченням процесу синтезу [7]. Цей метод одержання затравних кристалів є найбільш поширеним у промисловості.

2. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза в 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 випадання осаду. Карбамід повільно гідролізує з утворенням іонів амонію, які слугують нейтралізатором у даному процесі. До того моменту, коли карбамід вступає у реакцію, він вже досить рівномірно розподілений у реакційній середовищі, забезпечуючи дуже м'який режим нейтралізації. Процес необхідно вести за температури 80-90<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину до досягнення рівноваги в системі, яка контролюється виміром концентрації сульфату заліза(II) у розчині. Оптимальною швидкістю подачі карбаміду є 1-2 г/ч на 1 дм<sup>3</sup> реакційного об'єму [8].

3. Термічний гідроліз солей заліза:



Використовуючи отримані рівноважні дані [9], експериментально були встановлені граничні технологічні параметри одержання гетиту гідролізом солей заліза без введення осадника. Процес термічного гідролізу необхідно вести за температури 60-100<sup>0</sup>С з подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину, рН реакційної суміші 2,5-3,5. Час ведення процесу гідролізу визначався досягненням рівноважної концентрації сульфату заліза(II) у розчині.

На рис.1 представлено порівняльний аналіз трьох методів одержання пігменту. Усі методи складаються із двох стадій: стадії одержання затравних кристалів і стадії росту часток пігменту. Наведений графік свідчить, що в «аміачному» методі одержання пігменту рН реакційної суміші змінюється на 4 одиниці, що призводить до протікання паралельних реакцій і утворення нецільового продукту. У методах термічного гідролізу і гідролізу в присутності карбаміду рН змінюється незначно, що дозволяє одержати пігмент однорідного складу.

Відомо, що реакція гідролізу карбаміду при 100<sup>0</sup>С протікає практично до кінця приблизно за 260 годин. Таку тривалість процесу можна віднести до недоліків методу. Тому перспективним на сьогоднішній день вважається метод термічного гідролізу, який виключає різкі зміни рН реакційної суміші і протікає за 100-120 хвилин. Так само цей метод можна вважати «безреагентним», що дозволить уникнути аварійних ситуа-

цій, пов'язаних з витоком токсичних речовин (аміаку), і утворення стічних вод багатокомпонентного складу.

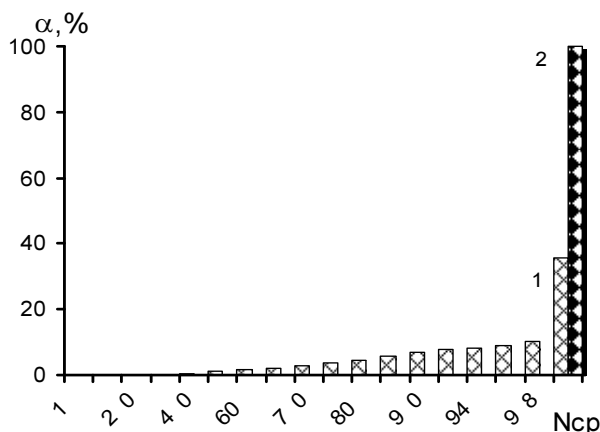


1 – метод гідролізу у присутності аміаку; 2 – метод гідролізу у присутності карбаміду;  
3 – метод термічного гідролізу

Рисунок 1 – Зміна рН реакційної суміші у процесі синтезу пігменту

Перспективність методу гідролізу підтверджують залежності, наведені на рис.2, 3. Методом математичного моделювання процесу утворення твердої фази [10] і методом експериментальних досліджень були отримані наступні результати.

На рис.2 представлені залежності розподілу агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами, одержані розрахунковим шляхом ( $N_{\text{ср}}$  – середня кількість часток в агрегаті). З рисунка видно, що при гідролізі у присутності карбаміду утворюються частки з вузьким розподілом часток за розмірами, що дозволяє синтезувати якісний пігмент з високими пігментними властивостями.

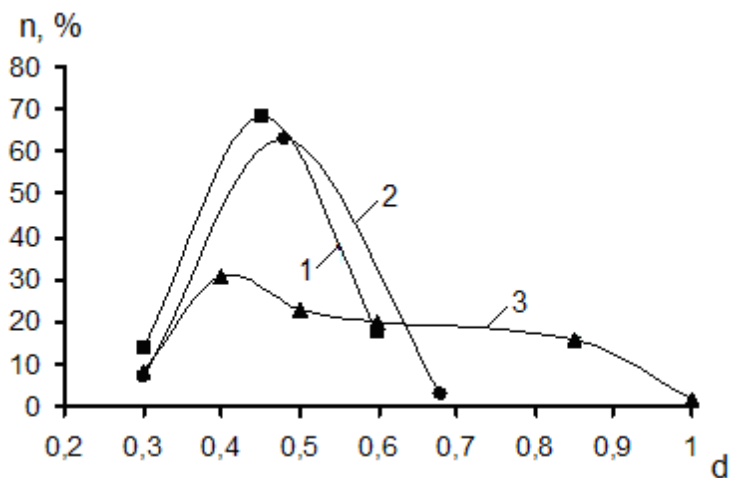


1 – при осадженні аміаком; 2 – при гідролізі з карбамідом

Рисунок 2 – Розподіл агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами

Результати математичного моделювання якісно показали перевагу методу гідролізу, а розроблена математична модель осадження може бути використана для прогнозування й регулювання дисперсного складу твердої фази з метою одержання високоякісних пігментів і інших залізовмісних дисперсних матеріалів.

Теоретичні дослідження були підтверджені експериментально. Був проведений порівняльний дисперсійний аналіз твердої фази, одержаної вищезазначеними методами. У результаті були отримані залежності розподілу часток за розмірами (рис.3), які наочно демонструють переваги методів гідролізу для одержання гідроксиду заліза(III).



1 – при термічному гідролізі; 2 – при гідролізі у присутності карбаміду;  
3 – при осадженні аміаком

Рисунок 3 – Залежності розподілу агрегатів гідроксиду заліза(III) за розмірами (d, мкм)

Залежність (рис.3) 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.

На другому етапі досліджень було визначено склад, структуру та колірні характеристики затравних кристалів пігменту, одержаних методом термічного гідролізу, для доведення можливості використання даного методу у виробництві якісного продукту.

Дані електронномікроскопічного аналізу показали, що характер морфології гідроксиду заліза(III), синтезованого методом термічного гідролізу, зберігається, частки мають голчасту форму, характерну для жовтого залізоокисного пігменту. Проведений рентгенівський аналіз зразків показав (рис.4), що порошкоподібні осадки включають гідроксид заліза(III), характерний для жовтого залізоокисного пігменту.

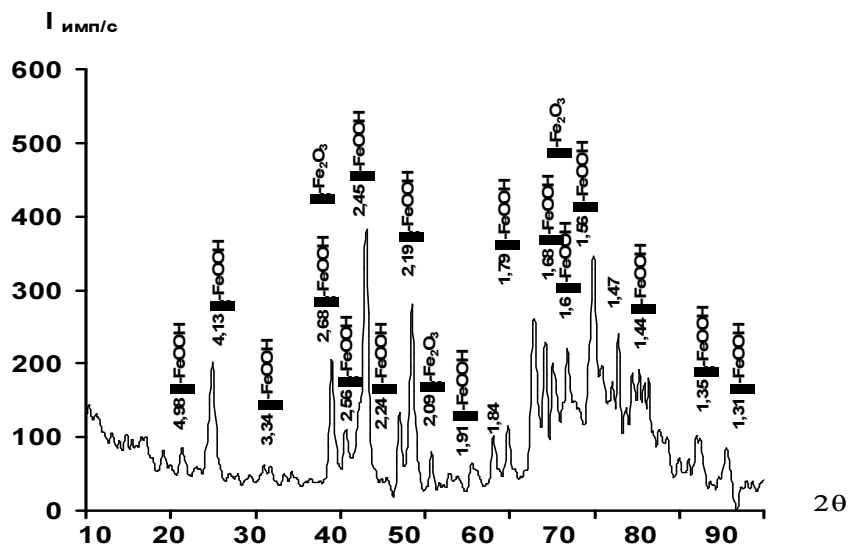


Рисунок 4 – Рентгенограма зразку дисперсної фази одержаної методом термогідролізу

Візуальна характеристика одержаного осаду показує, що отриманий продукт має яскравий жовтий колір та відповідає кольору жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Інструментальне дослідження колірних характеристик синтезованого гідроксиду заліза(III) показало (табл.1), що досліджувані зразки за кольором близькі до заводського жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Колірний тон відповідає жовтому кольору (580-595 нм).

Таблиця 1 – Колірні характеристики

Зразок	Координати кольору			Координати кольорості		Чистота кольору, %	Колірний тон, нм
	X	Y	Z	X	Y		
Ж-0	55,55	45,93	6,643	0,5137	0,4248	55	589
Лаборат. зразок	57,29	46,87	7,897	0,5175	0,4178	55	588

**Висновки.** При термічному гідролізі за рахунок рівномірного прогріву реакційного середовища вдається виключити локальні пересичення в системі, а доборою температури й концентрації вихідного розчину досягти оптимальних умов для одержання якісного продукту. Проведені дослідження з вивчення продуктів гідролізу показали можливість одержання осадів гідроксиду заліза(III) з вузьким розподілом часток за розмірами. Одержані дані з електронномікроскопічного, рентгеноструктурного аналізу та аналізу кольору показують можливість застосування термічного гідролізу на першій стадії синтезу жовтого залізоокисного пігменту.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Фолкер Шнайдер. Железоокисные пигменты компании Lanxess / Фолкер Шнайдер // The Chemical Journal. – 2009. – № 3. – С.44-47.
2. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А.Шабанова, В.В.Попов. – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2006. – 309с.
3. Біленький Е.Ф. Хімія й технологія пігментів / Е.Ф.Біленький, І.В.Рискин. – Л.: Хімія, 1974. – 656с.
4. Клещев Д.Г. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах / Клещев Д.Г., Шейкман А.И., Плетнев Р.Н. – Свердловск: УрО АН СССР, 1990. – 276с.
5. Алексеев В.Н. Количественный анализ / Алексеев В.Н. – М.: Химия, 1972. – 504с.
6. Лабораторні роботи й завдання по колоїдній хімії / під ред. Ю.Г.Фролова й А.С.Гродського. – М.: Хімія, 1986. – 216с.
7. Горловский И.А. Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов / Горловский И.А., Бочарова А.М., Суворова В.Д. – Л.: Химия, 1978. – 224с.
8. Мельников Б.И. Дослідження кінетики гомогенного гідролізу сульфату заліза(II) за наявності карбаміду / Мельников Б.І., Василенко І.А., Астрелін І.М. // Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». – 2008. – № 3. – С.130-134.
9. Василенко И.А. Исследование условий образования золя гидроксида железа(III) в буферных растворах сульфата железа(II) / И.А.Василенко, Б.И.Мельников, О.И.Полянчиков // Вопросы химии и химической технологии.– 2010. – №2. – С.93-98.
10. 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.

Надійшла до редколегії 27.09.02011.

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

## ДОСЛІДЖЕННЯ СТАДІЇ ОДЕРЖАННЯ ЗАТРАВНИХ КРИСТАЛІВ ЖОВТОГО ЗАЛІЗОКИСНОГО ПІГМЕНТУ

**Вступ.** Сьогодні синтетичні оксиди є найбільшою групою кольорових пігментів по обсягах споживання. Причиною настільки широкого поширення залізоокисних пігментів стала їхня доступність, простота використання, широка колірна палітра, стійкість до зовнішніх впливів і сумісність із багатьма матеріалами, включаючи пластмаси й бетон [1].

Найпоширенішою схемою одержання синтетичних залізоокисних пігментів є двостадійний технологічний процес із одержанням затравки у вигляді сполук заліза(III) і її подальший ріст шляхом поступової нейтралізації й окиснення реакційної маси [2, 3].

Фізичні властивості та фарбувальна здатність готового продукту 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 із заданими властивостями визначає якість одержаних затравних кристалів у вигляді високодисперсного осаду [2, 3].

Осади гідроксиду заліза(III) утворюються в результаті гідролізу солей заліза, який включає хімічні реакції утворення ряду проміжних продуктів та утворення твердої фази гідроксиду заліза(III) у вигляді важкорозчинної сполуки. При цьому залежно від умов проведення гідролізу утворюються гідроксиди і оксигідроксиди заліза з різною структурою та дисперсністю [4].

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 вивчений [4].

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

При цьому поставлено завдання: дослідити процес одержання затравних кристалів різними способами, визначити їх дисперсність, морфологію кристалів, чистоту кольору й склад отриманих осадів.

У якості вихідної сировини використовували розчини сульфату заліза(II) (ДСТУ 6881-94) з концентрацією 50-200 г/дм<sup>3</sup>.

Високодисперсний осад гідроксиду заліза(III) одержували в реакторі зі зворотним холодильником при заданій температурі, продуваючи реакційну суміш киснем повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. Утворення осаду фіксували за зміною оптичної щільності реагуючого розчину та зміною вихідної концентрації сульфату заліза(II).

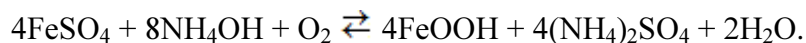
У ході реакції відбиралися проби розчину, у яких за допомогою приладу ФЭК-56М із застосуванням світлофільтра № 8 або № 9 ( $\lambda=620-625$  нм) вимірялася оптична щільність, фіксувалися значення рН реакційної суміші за допомогою іоніміру та визначалася концентрація сульфату заліза(II) перманганатометричним методом [5].

Дослідження проводили до утворення стійкого золю, коли оптична щільність не змінювалася впродовж 2-3 годин. Таким чином, одержували відносно стійкий золь, ха-

рактерний для промислових умов, у яких золі застосовують як затравочні кристали для синтезу жовтого залізоокисного пігменту [4]. За обмірюваними значеннями оптичної щільності турбидиметрическим методом були розраховані характерні розміри часток дисперсної фази за методикою [6] з урахуванням гідратних оболонок і голчастої форми часток гетиту ( $\alpha$ -FeOOH). Після закінчення реакції осади були відфільтровані для вивчення їх складу методом рентгеноструктурного аналізу та колірних характеристик (виміри проводили при джерелі світла «А»).

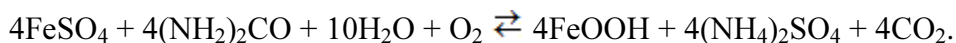
**Результати роботи.** У даній роботі наведені дослідження дисперсних осадів, отриманих трьома способами:

1. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза у присутності аміаку:



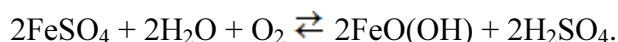
Аміак вводиться в розчин одноразово з розрахунку одержання 10% осаду, синтез необхідно вести за температури 30-40<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину. При цьому рН реакційної суміші змінюється від 7 до 3-3,5, що можна вважати закінченням процесу синтезу [7]. Цей метод одержання затравних кристалів є найбільш поширеним у промисловості.

2. Осадження дисперсної фази гідролізом солей заліза в 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 випадання осаду. Карбамід повільно гідролізує з утворенням іонів амонію, які слугують нейтралізатором у даному процесі. До того моменту, коли карбамід вступає у реакцію, він вже досить рівномірно розподілений у реакційній середовищі, забезпечуючи дуже м'який режим нейтралізації. Процес необхідно вести за температури 80-90<sup>0</sup>С с подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину до досягнення рівноваги в системі, яка контролюється виміром концентрації сульфату заліза(II) у розчині. Оптимальною швидкістю подачі карбаміду є 1-2 г/ч на 1 дм<sup>3</sup> реакційного об'єму [8].

3. Термічний гідроліз солей заліза:



Використовуючи отримані рівноважні дані [9], експериментально були встановлені граничні технологічні параметри одержання гетиту гідролізом солей заліза без введення осадника. Процес термічного гідролізу необхідно вести за температури 60-100<sup>0</sup>С з подачею повітря з питомою витратою 2-4 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> розчину, рН реакційної суміші 2,5-3,5. Час ведення процесу гідролізу визначався досягненням рівноважної концентрації сульфату заліза(II) у розчині.

На рис.1 представлено порівняльний аналіз трьох методів одержання пігменту. Усі методи складаються із двох стадій: стадії одержання затравних кристалів і стадії росту часток пігменту. Наведений графік свідчить, що в «аміачному» методі одержання пігменту рН реакційної суміші змінюється на 4 одиниці, що призводить до протікання паралельних реакцій і утворення нецільового продукту. У методах термічного гідролізу і гідролізу в присутності карбаміду рН змінюється незначно, що дозволяє одержати пігмент однорідного складу.

Відомо, що реакція гідролізу карбаміду при 100<sup>0</sup>С протікає практично до кінця приблизно за 260 годин. Таку тривалість процесу можна віднести до недоліків методу. Тому перспективним на сьогоднішній день вважається метод термічного гідролізу, який виключає різкі зміни рН реакційної суміші і протікає за 100-120 хвилин. Так само цей метод можна вважати «безреагентним», що дозволить уникнути аварійних ситуа-

цій, пов'язаних з витоком токсичних речовин (аміаку), і утворення стічних вод багатокомпонентного складу.

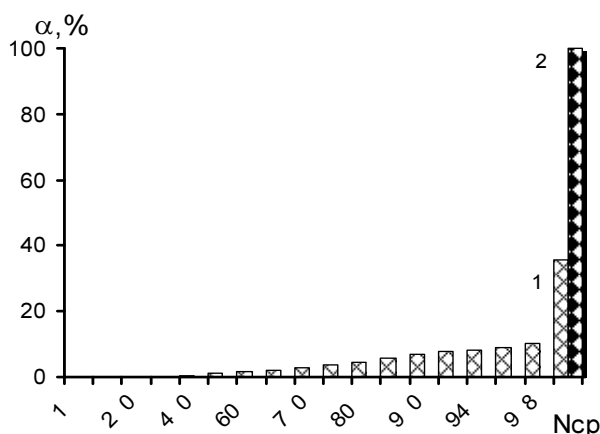


1 – метод гідролізу у присутності аміаку; 2 – метод гідролізу у присутності карбаміду; 3 – метод термічного гідролізу

Рисунок 1 – Зміна рН реакційної суміші у процесі синтезу пігменту

Перспективність методу гідролізу підтверджують залежності, наведені на рис.2, 3. Методом математичного моделювання процесу утворення твердої фази [10] і методом експериментальних досліджень були отримані наступні результати.

На рис.2 представлені залежності розподілу агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами, одержані розрахунковим шляхом ( $N_{\text{ср}}$  – середня кількість часток в агрегаті). З рисунка видно, що при гідролізі у присутності карбаміду утворюються частки з вузьким розподілом часток за розмірами, що дозволяє синтезувати якісний пігмент з високими пігментними властивостями.



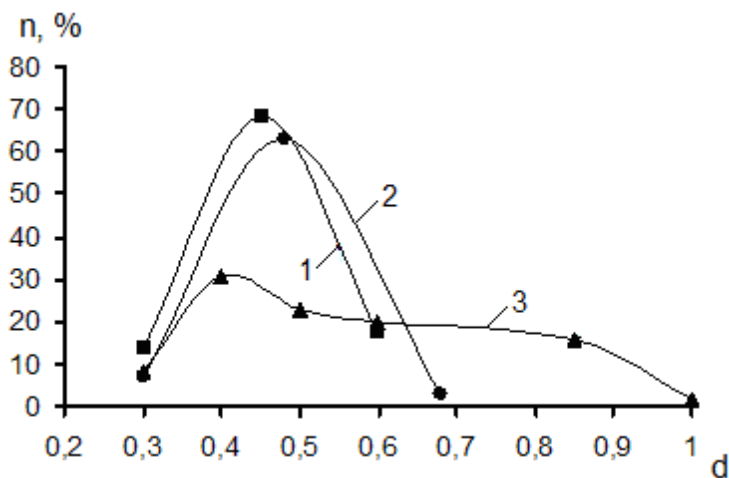
1 – при осадженні аміаком; 2 – при гідролізі з карбамідом

Рисунок 2 – Розподіл агрегатів дисперсної фази гідроксиду заліза(III) за розмірами

Результати математичного моделювання якісно показали перевагу методу гідролізу, а розроблена математична модель осадження може бути використана для прогнозування й регулювання дисперсного складу твердої фази з метою одержання високоякісних пігментів і інших залізовмісних дисперсних матеріалів.



Теоретичні дослідження були підтверджені експериментально. Був проведений порівняльний дисперсійний аналіз твердої фази, одержаної вищезазначеними методами. У результаті були отримані залежності розподілу часток за розмірами (рис.3), які наочно демонструють переваги методів гідролізу для одержання гідроксиду заліза(III).



1 – при термічному гідролізі; 2 – при гідролізі у присутності карбаміду;  
3 – при осадженні аміаком

Рисунок 3 – Залежності розподілу агрегатів гідроксиду заліза(III) за розмірами (d, мкм)

Залежність (рис.3) 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.

На другому етапі досліджень було визначено склад, структуру та колірні характеристики затравних кристалів пігменту, одержаних методом термічного гідролізу, для доведення можливості використання даного методу у виробництві якісного продукту.

Дані електронномікроскопічного аналізу показали, що характер морфології гідроксиду заліза(III), синтезованого методом термічного гідролізу, зберігається, частки мають голчасту форму, характерну для жовтого залізоокисного пігменту. Проведений рентгенівський аналіз зразків показав (рис.4), що порошкоподібні осадки включають гідроксид заліза(III), характерний для жовтого залізоокисного пігменту.

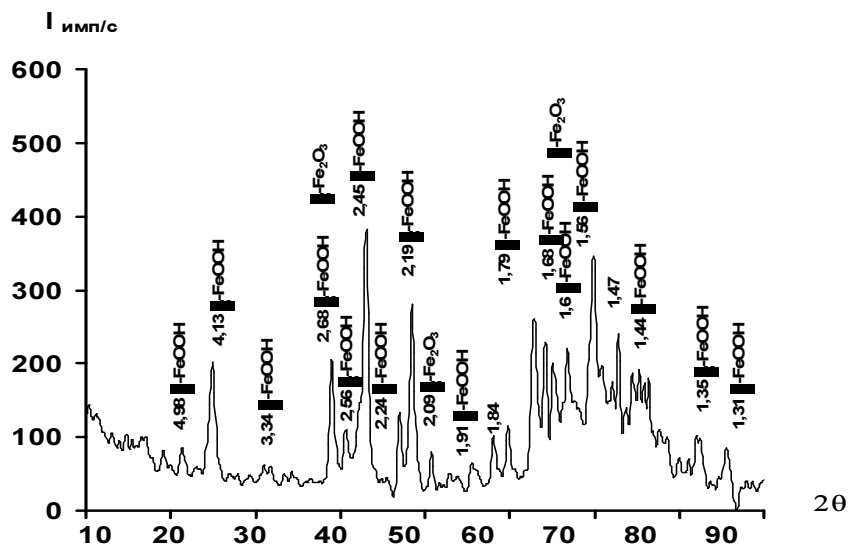


Рисунок 4 – Рентгенограма зразку дисперсної фази одержаної методом термогідролізу

Візуальна характеристика одержаного осаду показує, що отриманий продукт має яскравий жовтий колір та відповідає кольору жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Інструментальне дослідження колірних характеристик синтезованого гідроксиду заліза(III) показало (табл.1), що досліджувані зразки за кольором близькі до заводського жовтого залізоокисного пігменту марки Ж-0. Колірний тон відповідає жовтому кольору (580-595 нм).

Таблиця 1 – Колірні характеристики

Зразок	Координати кольору			Координати кольорості		Чистота кольору, %	Колірний тон, нм
	X	Y	Z	X	Y		
Ж-0	55,55	45,93	6,643	0,5137	0,4248	55	589
Лаборат. зразок	57,29	46,87	7,897	0,5175	0,4178	55	588

**Висновки.** При термічному гідролізі за рахунок рівномірного прогріву реакційного середовища вдається виключити локальні пересичення в системі, а добром температури й концентрації вихідного розчину досягти оптимальних умов для одержання якісного продукту. Проведені дослідження з вивчення продуктів гідролізу показали можливість одержання осадів гідроксиду заліза(III) з вузьким розподілом часток за розмірами. Одержані дані з електронномікроскопічного, рентгеноструктурного аналізу та аналізу кольору показами можливість застосування термічного гідролізу на першій стадії синтезу жовтого залізоокисного пігменту.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Фолкер Шнайдер. Железоокисные пигменты компании Lanxess / Фолкер Шнайдер // The Chemical Journal. – 2009. – № 3. – С.44-47.
2. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А.Шабанова, В.В.Попов. – М.: ИКЦ “Академкнига”, 2006. – 309с.
3. Біленький Е.Ф. Хімія й технологія пігментів / Е.Ф.Біленький, І.В.Рискин. – Л.: Хімія, 1974. – 656с.
4. Клещев Д.Г. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах / Клещев Д.Г., Шейкман А.И., Плетнев Р.Н. – Свердловск: УрО АН СССР, 1990. – 276с.
5. Алексеев В.Н. Количественный анализ / Алексеев В.Н. – М.: Химия, 1972. – 504с.
6. Лабораторні роботи й завдання по колоїдній хімії / під ред. Ю.Г.Фролова й А.С.Гродського. – М.: Хімія, 1986. – 216с.
7. Горловский И.А. Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов / Горловский И.А., Бочарова А.М., Суворова В.Д. – Л.: Химия, 1978. – 224с.
8. Мельников Б.И. Дослідження кінетики гомогенного гідролізу сульфату заліза(II) за наявності карбаміду / Мельников Б.І., Василенко І.А., Астрелін І.М. // Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». – 2008. – № 3. – С.130-134.
9. Василенко И.А. Исследование условий образования золя гидроксида железа(III) в буферных растворах сульфата железа(II) / И.А.Василенко, Б.И.Мельников, О.И.Полянчиков // Вопросы химии и химической технологии.– 2010. – №2. – С.93-98.
10. 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.

Надійшла до редколегії 27.09.02011.