

О.В. Іванюк

«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

УТИЛІЗАЦІЯ ЧЕРВОНОГО ШЛАМУ В ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ ПІГМЕНТІВ: ТЕРМОДИНАМІЧНІ АСПЕКТИ

Встановлено, що промисловий відхід виробництва глинозему: високозалістий червоний шлам, що має високий вміст оксиду Алюмінію можна використати як вихідну сировину для синтезу неорганічних пігментів коричнево-вохристої гами з еквівалентною заміною чистих оксидів кольороутворюючих металів Феруму та Алюмінію на відхід. Проведено термодинамічний аналіз з використанням поняття ентальпії, ентропії та енергії Гібса переходу іонів із тетраедричних позицій оксигеного каркасу шпінелі в октаедричні та принципу послідовно-паралельних реакцій. Визначення коефіцієнтів розподілення і переходу іонів в складних шпінелях в процесі утворення шпінельних структур оберненого та змішаного типу довело можливість використання червоного шламу в процесах створення безперевних рядів твердих розчинів та утворення стійкого коричневого та вохристого кольору.

Ключові слова: Червоний шлам, політанти навколишнього середовища, неорганічні пігменти, модифікатори кольору, обернені шпінельні структури, ентальпія переходу, ентропія переходу, енергія Гібса переходу, коефіцієнти розподілення, ІК-спектри.

E.V. Ivanyuk

UTILIZATION OF RED SLUDGE IN TECHNOLOGY OF INORGANIC PIGMENTS: THERMODYNAMIC ASPECTS

It has been established that the industrial waste of alumina production: high-iron, high-aluminum-containing red sludge can be used as a raw material for the synthesis of inorganic pigments of the brown-ocher range with an equivalent replacement of pure oxides of the color-forming metals Ferrum and Aluminum for the waste. A thermodynamic analysis was carried out using the concepts of enthalpy, entropy and Gibbs energy of the transition of ions from the tetrahedral positions of the spinel oxygen framework to the octahedral positions and the principle of series-parallel reactions. Determination of the coefficients of distribution and transition of ions in complex spinels in the process of formation of spinel structures of inverted and mixed type proved the possibility of using red sludge in the processes of creating continuous series of solid solutions and formation of stable brown and ocher color.

Keywords: Red sludge, environmental pollutants, inorganic pigments, color modifiers, inverted spinel structures, transition enthalpy, transition entropy, transition Gibbs energy, distribution coefficients, IR-spectra.

Постановка проблеми. Червоний шлам виробництва глинозему є політантом четвертого рівня небезпеки, що містить оксиди Феруму, Алюмінію та Титану, тому його утилізація несе поліпшення екології промислових регіонів.

Проведені попередні експериментальні дослідження процесів взаємодії сполук які входять до складу червоного шламу і шихтувальної сировини пігментів свідчить про те, що формування сполук-хромофорів коричневих та вохристих кольорів в промислових пігментах та моделях пігментів на основі червоного шламу відбувається за механізмом шпінелеутворення. Цей факт безперечно вказує на можливість та технологічну доцільність переробки червоного шламу на неорганічні пігменти, які знаходять застосування не тільки при декоруванні керамічних виробів, а і для декорування тротуарної плитки завдяки своїй світло- і атмосферостійкості, значній укривистості та можуть бути використані як кольорова основа при виготовленні невивгораючих водоемульсійних фарб.

В той же час, для виявлення умов формування кольору пігментів, що синтезовані з відповідним еквівалентним заміщенням оксидів в складі шихт на червоний шлам є актуальною задачею і проведення термодинамічного аналізу, з використанням принципу послідовно-паралельних реакцій, утворення сполук-хромофорів шпінельного типу в системі: Al_2O_3 - Fe_2O_3 - Cr_2O_3 - ZnO - TiO_2 дозволить теоретично обґрунтувати реакції, що відбуваються в твердих розчинах.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Огляд науково-технічної літератури та його аналіз показав, що дослідження по утилізації червоного шламу проводяться в основному в області використання його у якості присадки у будівельних матеріалах [1-5], при цьому не використовуються специфічні колороутворюючі властивості складових, які є цінними вторинними «родовищами» оксидів кольорових металів та шпінелеутворюючих оксидів. Окрім того не достатньо інформації про теоретичне обґрунтування процесів, що відбуваються при утилізації, зокрема термодинамічного аналізу шпінелеутворення.

Таким чином, не дивлячись на актуальність проблеми утилізації червоного шламу, в

літературі опубліковано не достатньо даних, на основі яких було б можливо розробити раціональний спосіб переробки червоного шламу у цільові продукти. Тому пошук економічно доцільних та вигідних методів утилізації є важливою науковою прикладною проблемою, яка потребує вирішення.

Постановка завдань. Технологія синтезу неорганічних пігментів з використанням промислових відходів різних виробництв, в тому числі червоного шламу відповідає нормативним документам України (ДСТУ 2999-95, ДСТУ 2419-94).

Відповідно основним завданням даної роботи є термодинамічне обґрунтування процесів утворення кольороутворюючих шпінельних структур при синтезі пігментів коричнево-вохристої гами, в шихтах яких проведена еквівалентна заміна компонентів на червоний шлам – відхід виробництва глинозему, що містить у своєму складі оксиди заліза, алюмінію, титану, цинку. Розраховані значення енергії Гібса та коефіцієнтів розупорядкування в обернених шпінелях, що є основою утворення стійкого кольору, доводить принципову можливість повної або часткової заміни чистих оксидів металів в шихтах вохристо-коричневих пігментів на червоний шлам з частковим вирішенням екологічних проблем промислових регіонів та здешевленням цільового продукту.

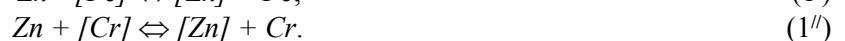
Викладання основного матеріалу. Колір синтезованих пігментів формується під впливом багатьох факторів. Основними з цих факторів є: склад утвореної шпінелі, співвідношення металів-хромофорів в кристалічній ґратці шпінелей за рахунок утворення твердих розчинів, розподілення катіонів металів-хромофорів між тетра- та октаедричними комітками оксигенного каркасу кристалічної ґратки шпінелі.

Особливо цінними, з точки зору регулювання кольору синтезованих пігментів, є експериментально встановлена спроможність утворення для шпінелей безперервного ряду твердих розчинів [6]. Це пояснюється тим, що основна кладка атомів Оксигену в кристалічній ґратці шпінелей мало змінюється в залежності від металічних катіонів, які займають порожнини оксигенного каркасу. В результаті, окрім нормальних шпінелей, можуть утворюватися змішані (обернені) шпінелі, які формують перехідний колір – відтінки пігментів.

Формування кольору пігментів може також залежати від катіонного розподілення (розупорядкування) в структурі шпінелі, яке може регулюватись температурою синтезу. Катіони металів володіють вираженою перевагою до певного координаційного оточення в оксигенному каркасі, тому при розупорядкуванні структури утворених шпінелей катіони стоять в більш характерних для них позиціях. Так, катіони трьохвалентних металів Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} мають перевагу до октаедричних – позицій оксигенного каркасу, двохвалентні катіони Zn^{2+} , Mg^{2+} - до тетраедричних позицій [7].

В роботі використано представницькі зразки зі шламосховища, червоного шламу наступного складу, мас, %: Fe_2O_3 - 55; Al_2O_3 -18; TiO_2 -6; SiO_2 -8; Na_2O -4; CaO -5; в.п.п.- 4. Виходячи із того, що промислові неорганічні пігменти коричневої гами синтезують у оксидній системі: $Fe_2O_3-Cr_2O_3-Al_2O_3-ZnO-MgO$, то найефективніше червоний шлам використати для заміни чистих оксидів саме в коричневих пігментах. Виходячи з шихтового складу пігментів та складу червоного шламу, можуть формуватись наступні прості та змішані шпінелі: коричневі - $Mg[Fe_2]O_4$, $Zn[Fe_2]O_4$, $Zn[Cr]_2O_4$, $Zn[Al]_2O_4$, $[Zn,]Fe_2O_4$ $Zn[Fe,Al]_2O_4$, $Zn[Fe,Cr]_2O_4$.

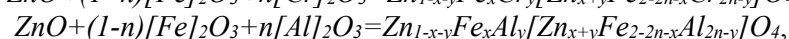
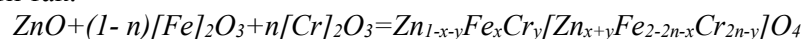
Процес утворення змішаної проміжної шпінелі з одноіменним катіоном двохвалентного металу та різноіменними катіонами трьохвалентного металу визначається нами [8] як процес, що протікає за двома паралельними реакціями:



або



Відношення Fe/Cr або Fe/Al у реакційній суміші задається молярною часткою (n) до одного з катіонів трьохвалентного металу. Загальний вигляд реакцій утворення змішаної шпінелі такого типу можна записати так:



де x , y – коефіцієнти розподілення протікання реакцій (1'), (1'') та (2'), (2'') відповідно.

Використовуючи принцип незалежного протікання паралельних реакцій, можна обчислити значення енергій Гіббса кожної із реакцій, використовуючи рівняння $\delta G = \delta E - T\delta S$, із співвідношень:

$$\delta G' = \delta E' - T\delta S', \tag{3}$$

$$\delta G'' = \delta E'' - T\delta S'', \tag{4}$$

де $\delta E'$ - зміна енергії переходу за реакцією (1' або 2'), яке розраховується за формулою $\delta E' = E_{Zn} - E_{Fe}$ або $\delta E' = E_{Zn} - E_{Cr}$, кДж/моль; $\delta S'$ - змінення ентропії переходу в октаедричний стан за реакцією (1' або 2'), яке розраховується за формулою $\delta S' = S_{Zn} - S_{Fe}$ або $\delta S' = S_{Zn} - S_{Cr}$, Дж/(моль · К); $\delta E''$ - зміна енергії переходу в октаедричний стан за реакцією (1'' або 2''), яке розраховується за формулою $\delta E'' = E_{Zn} - E_{Fe}$ або $\delta E'' = E_{Zn} - E_{Al}$, кДж/моль; $\delta S''$ - зміна ентропії переходу в октаедричний стан реакції (1'' або 2''), яке розраховується за формулою $\delta S'' = S_{Zn} - S_{Fe}$ або $\delta S'' = S_{Zn} - S_{Al}$, Дж/(моль · К).

Із загальної формули змішаних шпінелей $Zn_{1-x-y}Fe_xCr_y[Zn_{x+y}Fe_{2-2n-x}Cr_{2n-y}]O_4$ або $Zn_{1-x-y}Fe_xAl_y[Zn_{x+y}Fe_{2-2n-x}Al_{2n-y}]O_4$ та рівнянь (1' або 2') (1'' або 2''), виходить, що вирази величини Zn_{1-x-y} , Fe_{2-2n-x} , Cr_{2n-y} – вихідні, а вирази величин Zn_{x+y} , Fe_x , Cr_y – кінцеві продукти реакції або Zn_{1-x-y} , Fe_{2-2n-x} , Al_{2n-y} – вихідні, а Zn_{x+y} , Fe_x , Al_y – кінцеві продукти реакції. Використовуючи зв'язок константи рівноваги та енергії Гіббса $\ln K = -\delta G / (RT)$, системи рівнянь ізотерм паралельних реакцій (1' або 2') та (1'' або 2'') приймають наступний вигляд:

$$\begin{cases} \frac{[x(x+y)]}{[(1-x-y)(2-2n-x)]} - \exp \frac{S_{Zn}-S_{Fe}}{R} \frac{E_{Zn}-E_{Fe}}{RT} = 0 \\ \frac{[y(x+y)]}{[(1-x-y)(2-2n-y)]} - \exp \frac{S_{Zn}-S_{Cr}}{R} \frac{E_{Zn}-E_{Cr}}{RT} = 0 \end{cases} \tag{5}$$

$$\begin{cases} \frac{[x(x+y)]}{[(1-x-y)(2-2n-x)]} - \exp \frac{S_{Zn}-S_{Fe}}{R} \frac{E_{Zn}-E_{Fe}}{RT} = 0 \\ \frac{[y(x+y)]}{[(1-x-y)(2-2n-y)]} - \exp \frac{S_{Zn}-S_{Al}}{R} \frac{E_{Zn}-E_{Al}}{RT} = 0 \end{cases} \tag{6}$$

Рішення систем рівнянь ізотерми хімічної реакції (5) та (6) виконано з використанням стандартних програм. В результаті отримано значення коефіцієнтів x , y , розподілення катіонів Zn(II), Fe(III) Cr(III) між тетраедричними та октаедричними положеннями оксигенного каркасу кристалічної ґратки (табл.1 та 2).

Таблиця 1

Значення коефіцієнтів розподілення катіонів в тетра- та октаедричних позиціях оксигенного каркасу шпінелі. Шпінель: $Zn_{(1-x-y)}Fe_xCr_y[Zn_{(x+y)}Fe_{(2-2n-x)}Cr_{(2n-y)}]O_4$

Коефіцієнти розподілення	Молярна частка шпінелі $Zn[Fe_2]O_4$, n								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
T=1623K									
x	0.075	0.071	0.066	0.061	0.056	0.050	0.043	0.035	0.024
y	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$	$3.78 \cdot 10^{-5}$	$5.48 \cdot 10^{-5}$	$7.54 \cdot 10^{-5}$	$0.02 \cdot 10^{-5}$	$1.38 \cdot 10^{-4}$	$1.95 \cdot 10^{-4}$	$3.18 \cdot 10^{-4}$
T=1500K									
x	0.062	0.058	0.054	0.05	0.046	0.041	0.036	0.029	0.02
y	$5.1 \cdot 10^{-6}$	$1.08 \cdot 10^{-5}$	$1.75 \cdot 10^{-5}$	$2.53 \cdot 10^{-5}$	$3.47 \cdot 10^{-5}$	$4.69 \cdot 10^{-5}$	$6.36 \cdot 10^{-5}$	$8.99 \cdot 10^{-5}$	$1.45 \cdot 10^{-4}$
T=1400K									
x	0.051	0.048	0.045	0.042	0.038	0.034	0.029	0.024	0.017
y	$2.47 \cdot 10^{-6}$	$5.25 \cdot 10^{-6}$	$8.45 \cdot 10^{-6}$	$1.22 \cdot 10^{-5}$	$1.67 \cdot 10^{-5}$	$2.26 \cdot 10^{-5}$	$3.06 \cdot 10^{-5}$	$4.32 \cdot 10^{-5}$	$6.98 \cdot 10^{-5}$
T=1300K									

x	0.041	0.038	0.036	0.033	0.03	0.027	0.024	0.019	0.013
y	$1.06 \cdot 10^{-6}$	$2.27 \cdot 10^{-6}$	$3.64 \cdot 10^{-6}$	$5.26 \cdot 10^{-6}$	$7.23 \cdot 10^{-6}$	$9.7 \cdot 10^{-6}$	$1.31 \cdot 10^{-5}$	$1.85 \cdot 10^{-5}$	$2.99 \cdot 10^{-5}$
T=1200K									
x	0.031	0.03	0.028	0.026	0.023	0.021	0.018	0.015	0.01
y	$4.01 \cdot 10^{-7}$	$8.51 \cdot 10^{-7}$	$1.36 \cdot 10^{-6}$	$1.97 \cdot 10^{-6}$	$2.7 \cdot 10^{-6}$	$3.65 \cdot 10^{-6}$	$4.92 \cdot 10^{-6}$	$6.93 \cdot 10^{-6}$	$1.11 \cdot 10^{-5}$
T=1100K									
x	0.023	0.022	0.02	0.019	0.017	0.015	0.013	0.011	0.008
y	$1.25 \cdot 10^{-7}$	$2.67 \cdot 10^{-7}$	$4.29 \cdot 10^{-7}$	$6.19 \cdot 10^{-7}$	$8.49 \cdot 10^{-7}$	$1.14 \cdot 10^{-6}$	$1.54 \cdot 10^{-6}$	$2.17 \cdot 10^{-6}$	$3.47 \cdot 10^{-6}$
T=1000K									
x	0.016	0.015	0.014	0.013	0.012	0.011	0.009	0.007	0.005
y	$3.13 \cdot 10^{-8}$	$6.65 \cdot 10^{-8}$	$1.07 \cdot 10^{-7}$	$1.54 \cdot 10^{-7}$	$2.11 \cdot 10^{-7}$	$2.83 \cdot 10^{-7}$	$3.82 \cdot 10^{-4}$	$5.36 \cdot 10^{-7}$	$8.58 \cdot 10^{-7}$

Таблиця 2

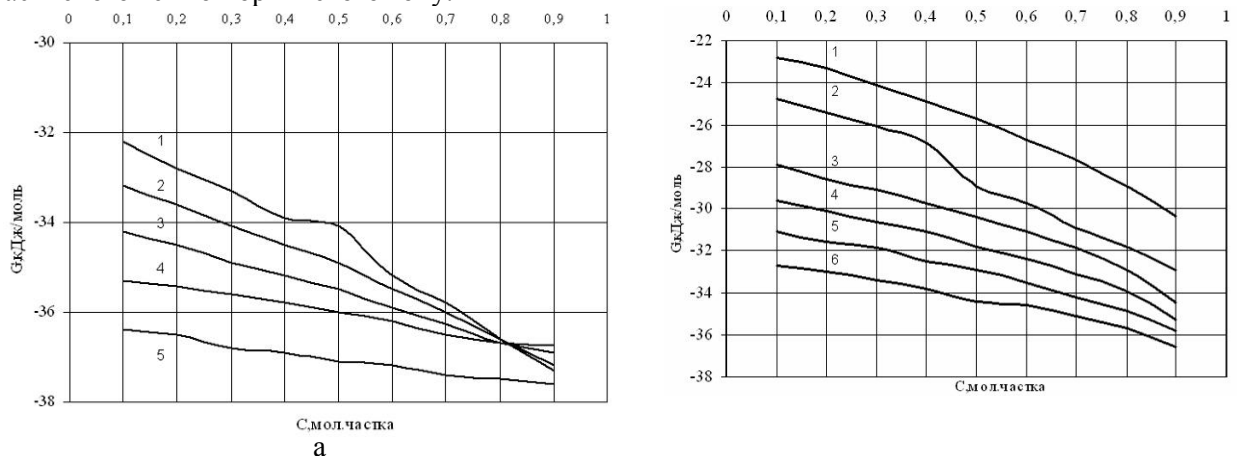
Значення коефіцієнтів розподілення катіонів в тетра- та октаедричних позиціях оксигеного каркасу шпінелі. Шпінель: $Zn_{(1-x-y)}Fe_xAl_y[Zn_{(x+y)}Fe_{(2-2n-x)}Al_{(2n-y)}]O_4$

Коефіцієнти розподілення	Молярна частка шпінелі $Zn[Fe_2]O_4, n$								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
T=1623K									
x	0.254	0.239	0.222	0.204	0.184	0.160	0.132	0.096	0.036
y	0.002	0.005	0.008	0.011	0.015	0.02	0.027	0.036	0.058
T=1500K									
x	0.228	0.215	0.20	0.184	0.167	0.147	0.123	0.093	0.046
y	0.001	0.003	0.005	0.007	0.01	0.013	0.018	0.024	0.038
T=1400K									
x	0.206	0.194	0.181	0.167	0.152	0.134	0.114	0.088	0.05
y	$9.95 \cdot 10^{-4}$	0.001	0.002	0.003	0.004	0.006	0.008	0.01	0.016
T=1300K									
x	0.182	0.172	0.161	0.149	0.135	0.12	0.103	0.081	0.050
y	$6.29 \cdot 10^{-4}$	0.001	0.002	0.003	0.004	0.006	0.008	0.01	0.016
T=1200K									
x	0.158	0.149	0.14	0.129	0.118	0.105	0.09	0.072	0.047
y	$3.65 \cdot 10^{-4}$	$7.73 \cdot 10^{-4}$	0.001	0.002	0.002	0.003	0.004	0.006	0.01
T=1100K									
x	0.134	0.126	0.118	0.109	0.1	0.089	0.077	0.062	0.042
y	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$4.07 \cdot 10^{-4}$	$6.25 \cdot 10^{-4}$	$9.41 \cdot 10^{-4}$	0.001	0.002	0.002	0.003	0.005
T=1000K									
x	0.109	0.103	0.096	0.089	0.081	0.073	0.063	0.051	0.035
y	$8.82 \cdot 10^{-5}$	$1.87 \cdot 10^{-4}$	$3.01 \cdot 10^{-4}$	$4.34 \cdot 10^{-4}$	$5.94 \cdot 10^{-4}$	$7.97 \cdot 10^{-4}$	0.001	0.002	0.003

Для реальних складів змішаних розупорядкованих шпінелей, коефіцієнти розподілення в яких наведено в табл. 1 та 2, дозволило обчислити температурну та концентраційну залежність значення ентальпії, ентропії та енергії Гібса процесу утворення змішаних шпінелей [8]. Результати розрахунку енергії Гібса, яка є критерієм ймовірності утворення та стійкості синтезованого продукту (пігменту), представлено на рис 1.

Як видно із табл.1 та 2 та рис.1 значення енергії Гібса для всіх наведених шпінелей змішаного типу, що можуть утворюватися за рівняннями (1'), (1''), (2') та (2'') набуває суттєво від'ємного значення. Це говорить про те, що прості шпінелі $Zn[Al]_2O_4$, $Zn[Cr]_2O_4$, $Mg[Al]_2O_4$, $Zn[Fe]_2O_4$ можуть змішуватись у різних пропорціях, утворюючи безперервні ряди твердих розчинів, що сприяє утворенню відтінків кольору при синтезі коричневих та вохристих пігментів.

При синтезі коричневих пігментів зі структурою цинк-залізо-хромової (рис.1(б)) шпінелі при температурі 1623 K більш стабільнішим є пігмент з термодинамічними параметрами $\Delta G = -32.8$ кДж, $n(Zn[Fe]_2O_4) = 0.2$ та катіонним розподіленням: $Zn_{0.927}Fe_{0.071}Cr_{0.0023}[Zn_{0.073}Fe_{1.529}Cr_{0.397}]O_4$. Мале значення коефіцієнта розподілення $y = 0.005$ говорить про те, що цинк-хромово шпінель добре змішується з $Zn[Fe]_2O_4$ і при зростанні концентрації $Zn[Fe]_2O_4$ у шпінельній структурі пігменту підвищується його стабільність з утворенням шпінелі з катіонним розподіленням $Zn_{0.97}Fe_{0.024}Cr_{0.0032}[Zn_{0.024}Fe_{0.76}Cr_{1.76}]O_4$ та значенням енергії Гібса -38.8 кДж. При цьому зберігається тенденція зменшення ΔG при зростанні температури від 1100 K до 1623 K. Тобто, при формуванні стабільного коричневого кольору пігменту основною хромофорною кристалічною фазою може бути залізо-хромово шпінель з домішками $Zn[Fe]_2O_4$, що надає пігменту більш насиченого темно-коричневого тону.



1 – 1100 K, 2 – 1200 K, 3 – 1300 K, 4 – 1400 K, 5 – 1500 K, 6 – 1623 K

а - цинк-залізо-алюмінієва шпінель, б - цинк-залізо-хромово шпінель

Рис. 1. Залежність енергії Гібса від концентрації шпінелі та температури синтезу

Аналіз рис.1 (а) показує, що змішаної шпінелі $Zn[Fe,Al]_2O_4$ при температурі 1623 K значення енергії Гібса змінюється від мінус 36.5 кДж до мінус 37.5 кДж при зміні концентрації $Zn[Fe]_2O_4$ від 0.1 до 0.9 молярних часток. Це свідчить про те, що формування коричневих відтінків є результатом не тільки простого фізичного змішування кольорів, а й утворення змішаної цинк-залізо-алюмінієвої шпінелі. Так, при 1623 K енергетичний стан у пігмента змінюється. Відбувається зменшення значення енергії Гібса для з катіонним розподіленням $Zn_{0.744}Fe_{0.254}Al_{0.002}[Zn_{0.256}Fe_{1.546}Al_{0.198}]O_4$ від мінус 36.5 кДж до $\Delta G = -37.5$ кДж, $n(Zn[Fe]_2O_4) = 0.8$ та катіонним розподіленням $Zn_{0.868}Fe_{0.096}Al_{0.036}[Zn_{0.132}Fe_{0.304}Al_{1.56}]O_4$. При збільшенні температури синтезу від 1100 K до 1623 K та сталому значенні $n = 0.8$ значення ΔG зменшується від мінус 36.8 кДж до мінус 37.5 кДж, що відповідає стабілізації змішаної шпінельної структури пігментів зі збільшенням температури синтезу. Тенденцію зменшення значення ΔG при збільшенні температури синтезу можна простежити для всього концентраційного поля змішаної шпінелі.

Відповідно термодинамічний аналіз дозволив стверджувати, що утворення кольору пігментів коричневої гама у системі $Fe_2O_3-Cr_2O_3-Al_2O_3-ZnO-MgO$ відбувається за рахунок утворення змішаних обернених шпінелей і синтез моделей пігментів, зашихтованих з відповідною заміною чистих оксидів на червоний шлам теоретично можливий. Тому наступним етапом

досліджень було створення моделей-пігментів с еквівалентною заміною чистих оксидів на червоний шлам. Досліди по заміні оксидів заліза(III), алюмінію(III) та цинку(II) в промисловому пігменті на червоний шлам планувались таким чином, щоб рецептури шихтових композицій охоплювали більш широкий концентраційний інтервал. В табл.3 представлено досліджувані моделі пігментів, які придатні для синтезу промислових пігментів:

Таблиця 3

Колористичні характеристики пігментів оптимальних складів, синтезованих з використанням червоного шламу

Індекс пігменту	Спів-відношення Cr_2O_3 : Fe_2O_3	Компоненти шихти модельних пігментів, мас.%							Колір пігменту
		ЧШ	Fe_2O_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	ZnO	SiO_2	TiO_2	
Пром [9]		-	15,0	9,0	16,0	57,0	-	3	Коричневий
K1	0.83	55.0	-	-	25.0	20.0	-	-	Коричнево-зелений
K2	0.62	53.0	-	-	18.0	23.0	-	-	Коричнево-зелений
K3	0.67	56.0	-	-	21.0	23.0	-	-	Коричнево-зелений
K4	0.12	75.0	-	-	5.0	20.0	-	-	Каво-коричневий
K5	0.15	72.0	-	-	7.0	21.0	-	-	Вохра темна
K6	0.23	70.0	-	-	9.0	21.0	-	-	Каво-коричневий
K7	0.29	68.0	-	-	11.0	21.0	-	-	Коричневий світлий
K10	0.36	64.0	-	-	13.0	23.0	-	-	Світло-коричневий брудний
K11	0.48	61.0	-	-	16.0	23.0	-	-	Шоколадно-коричневий
K12	0.42	65.0	-	-	15.0	20.0	-	-	Коричневий темний
K13	0.52	63.0	-	-	18.0	19.0	-	-	Коричневий темний
K14	0.60	60.0	-	-	20.0	20.0	-	-	Коричневий темний

Аналізуючи запропоновані шихтові композиції можна констатувати, що при використанні червоного шламу відбулася повна заміна оксиду Феруму(III), оксиду Алюмінію. Значно зменшилася (до 50%) дошихтовка чистими оксидами Хрому(III) та Цинку. Варіюванням співвідношення оксидів Феруму(III) та Хрому(III) досягалась можливість отримання більш темних відтінків коричневого та вохри та світлих каво-коричневих пігментів.

Оксиди Цинку та Алюмінію – є шпінелеутворювачами та особливого впливу на формування яскравості пігменту не мають, але завдяки зміні їх концентрацій у шихтовому складі за рахунок червоного шламу понад стехіометрією утворюються відтінки пігментів від каво-коричневого до шоколадно-коричневого при зміні насиченості кольору пігменту.

Окрім того, присутність оксиду Титану(IV) у відході виробництва глинозему може спричинити утворення шпінелеподібної структури за реакцією: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + [\text{Ti}]\text{O}_2 = \text{TiO}_2\text{-}[\text{Fe},\text{Ti}]\text{O}_4\text{-}\text{Fe}_2\text{O}_3$ [10]. Це призводить до створення більш світлих відтінків та реалізації більшого спектру коричневої гама при варіюванні кількості шламу у шихтовому складі.

Оксиди Натрію та Кальцію є плавнями, тому невелика кількість їх у червоному шламі полегшує процеси спікання при високотемпературному синтезі, а відповідно утворення шпінелів відбувається з більш низької температури. На що вказують отримані ІЧ-спектри оптимальних складів пігментів (рис.1), синтезованих за температури 1000 К та 1273 К (що нижче за температуру синтезу вохристих та коричневих промислових пігментів). Для ІЧ-дослідження

відібрали оптимальні пігменти за кольором та структурою порошка наступного складу: К-12: ЧШ-55.0, Cr₂O₃ – 15.0, ZnO – 20.0; К-6: ЧШ-70.0, Cr₂O₃ – 9.0, ZnO – 21.0.

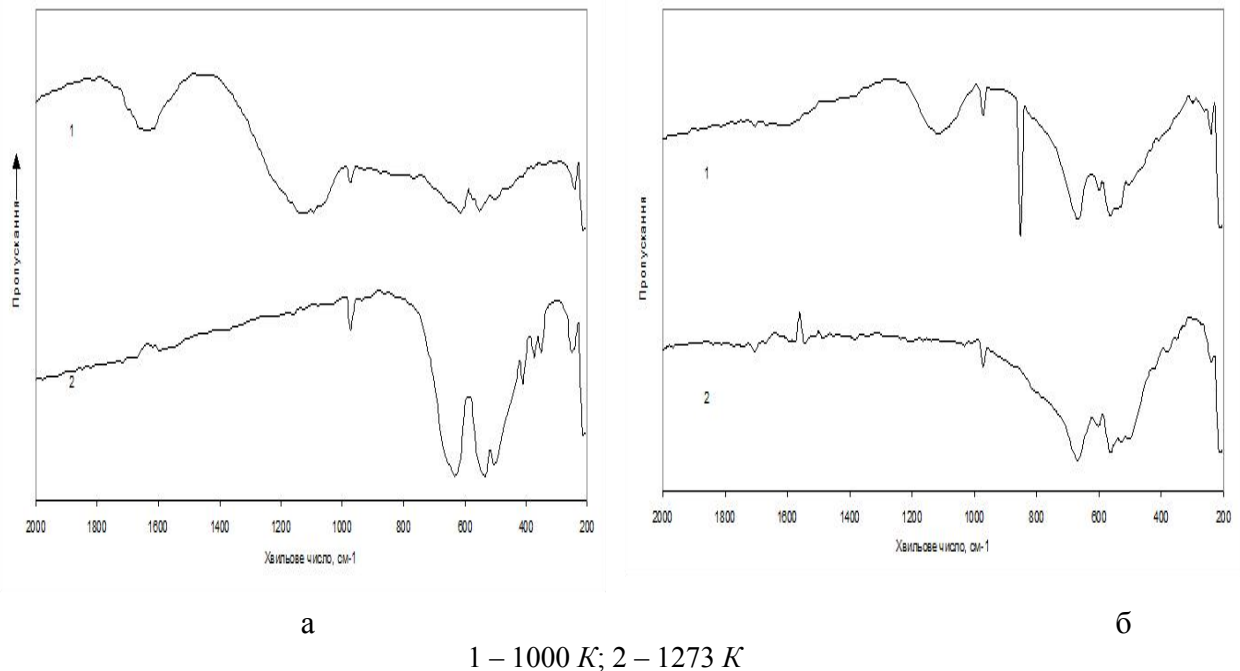


Рис. 2. ІЧ-спектри пігментів коричневого кольору синтезованих з використанням червоного шламу (а-склад К-12, б- склад К-6)

Аналізуючи рис.2 спектри 1а та 1б можна стверджувати, що при температурі синтезу 1000 К на ІЧ-спектрі пігментів К-12 та К-6, найбільшу інтенсивність мають смуги поглинання з хвильовими числами 1140 см⁻¹, 1056 см⁻¹ та 972 см⁻¹. Такі максимальні поглинання (1140 см⁻¹, 1056 см⁻¹ та 972 см⁻¹) можна віднести до області групових частот поглинання деформаційних коливань Fe-O продукту неповної дегідратації гідроксиду заліза(III) [11].

В області з низькою частотою коливань відображаються 111 смуги малої інтенсивності зі значенням 552 см⁻¹ та 612 см⁻¹. Смуга поглинання з екстремумом в точці $\nu = 612$ см⁻¹ можна віднести до області антисиметричних коливань зв'язку Fe-O [11]. Смуга поглинання з екстремумом та хвильовим числом $\nu = 552$ см⁻¹ вірогідніше відноситься до антисиметричних коливань кристалічної ґратки Fe-O або Zn-O, що вказує на появу у твердому розчині оксидів Феруму(III) та Цинку, що є наслідком втрати води із їх гідроксидів.

На ІЧ-спектрах продуктів, обпалених при 1273 К (рис.2 спектри 2а та 2б), не зафіксовані смуги поглинання при 1620 см⁻¹, 1140 см⁻¹ та 1056 см⁻¹; це пояснюється тим, що відбулася повна дегідратація гідроксидів Феруму(III) червоного шламу при цій температурі. Слід відмітити також ускладнення смуг поглинання ІЧ-спектрів продуктів обпалу шихт цинк-залізової в порівнянні з цинк-хромовою шпінеллю. Цей процес проявляється в тому, що смуга поглинання при 396 см⁻¹, яка відноситься до антисиметричного деформаційного коливання оксигенного каркасу октаедричної порожнини шпінельної ґратки [12], розділяється на декілька коливань, які при накладанні спотворюють симетрію смуги поглинання. Це може бути пояснено, виходячи із припущення утворення розупорядкованої змішаної оберненої цинк-залізо-алюмінієвої та цинк-хромової шпінелі.

Висновки. Методом термодинамічного аналізу оксидних систем та методом пробних синтезів пігментів виявлено, що червоний шлам придатний для використання в якості вихідної сировини для синтезу коричневих пігментів різних відтінків.

Так при температурі 1273К (температура нижча температури синтезу промислових пігментів) найбільш вірогідними є утворення змішаних обернених шпінелей з іонним розподіленням між тетра- та октаедричними порожнинами оксигенного каркасу кристалічної ґратки шпінелі: коричневого кольору Zn_{0.97}Fe_{0.024}Cr_{0.0032}[Zn_{0.024}Fe_{0.76}Cr_{1.76}]O₄ та каво-коричневого кольору - Zn_{0.744}Fe_{0.254}Al_{0.002}[Zn_{0.256}Fe_{1.546}Al_{0.198}]O₄.

Список використаних джерел:

1. Г.В. Губін, Г.Г. Губін, Т.П. Ярош До питання про переробку червоних шламів як комплексної залізовмісної техногенної сировини. :Гірничий вісник, вип. 99, 2015, стор.115-119
- 2., Ribeiro Daniel Vêras. Potential use of natural red mud as pozzolan for Portland cement / Daniel Vêras Ribeiro, João António Labrincha, Marcio Raymundo Morelli // Mat. Res., 2011.- vol.14.- no.1. 1
3. Liu XM, Zhang N. Utilization of red mud in cement production: A review. – Waste Management & Research, 2011. – V.29. -pp. 1053–1063
4. Зальгіна О. С. Утилизация гальванического шлама в производстве стройматериалов / О. С. Зальгіна, С. Е. Баранцева // Стекло и керамика. – 2002. – № 4. – С. 3-6
5. Глуховський І.В., Шумейко В.М., Овруцький В.М., Сучасні технології знешкодження та утилізації небезпечних відходів виробництв.-К.:ДПК Мінекобезпеки України,1998.-42с.
6. Резницкий Л.А. Кристаллоэнергетика оксидов. -М.: Изд-во МГУ, 1998.-187с.
7. Резницкий Л.А. Кристаллоэнергетика оксидов(2-е изд.).-М.: ДИАЛОГ-МГУ, 2001.-171с.-ISBN 5-89209-549-5
8. Іванюк О.В. Розробка теоретичних та технологічних основ синтезу неорганічних пігментів з використанням як базової сировини гальванічних шламів: Автореф. дис. канд.техн.наук.-Київ, 2001.-21с
9. А.С. 1370123 СССР, МКИ СОЗ С1/04. Керамический пигмент вишнево-коричневого цвета. / Иркилевская О.Т., Демидовская А.Н., Кукушкина Г.Н. и др.; Заявл.05.05.86; Опубл. 30.01.88, Бюл. № 4.
10. Шабельская Н.П., Зеленская Б.А. и др. Синтез композиционного материала $TiO_2-(Fe,Ti)O_4-Fe_2O_3$ и его каталитические свойства. Фундаментальные исследования. 2015, №9(часть3)-С.532-535. ISSN 1812-7339.
11. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.-504с
12. Лоусон К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ. -М.: Мир, 1964.-296с.

Рецензент: Супрунчук В.І., доц., к.х.н., доц. кафедри технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології, ХТФ, «КПІ ім. Ігоря Сікорського».