

(19)



(10) **LT 4038 B**

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patent numeris: **4038**

(51) Int. Cl.⁵: **C09C 1/24**

(21) Paraiškos numeris: **IP2070**

(22) Paraiškos padavimo data: **1994 12 22**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1996 06 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1996 09 25**

(72) Išradėjas:

Zita Tverkutė, LT
Bronislovas Matulis, LT

(73) Patent savininkas:

Zita Tverkutė, Klaipėdos g. 128-35, 5309 Panevėžys, LT
Bronislovas Matulis, Taikos pr. 35-2, 3009 Kaunas, LT

(74) Patentinis patikėtinis:

Milda Tumkevičienė, 27, Patentinių paslaugų centras, UAB,
J. Basanavičiaus g. 11/1, 2600 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Raudonojo geležies oksido pigmento gavimo būdas

(57) Referatas:

Išradimas priskiriamas pigmentų technologijai, konkrečiai - raudonojo geležies oksido pigmento gamybai iš pramoninių geležies junginių turinčių atliekų.

Norint gauti be chromatų priemaišų geležies oksido pigmentą, ruošia geležies pigmento mišinį, prieš degimą parūgština iki pH 4-4,5, o po to gautą mišinį dega 0,5-1 valandą 1000-1050° C temperatūroje ir susmulkina.

Išradimas priskiriamas pigmentų technologijai, konkrečiai raudonojo geležies oksido pigmento gavimui iš pramoninių geležies junginius turinčių atliekų.

Žinomas raudonojo geležies oksido pigmento gavimo būdas, susidedantis iš geležies sulfato iškaitinimo $100 \div 350^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, malimo, priedų pridėjimo, degimo $680 \div 700^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, tirpių druskų išplovimo, filtracijos, džiovinimo ir smulkinimo (žiūr. Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов. Справочное пособие под ред. М.М. Гольдберга, М., изд. "Химия", 1978 г., стр. 341–342).

Šis būdas susideda iš daugybės gamybos stadijų, o gautas pigmentas nėra aukštos kokybės.

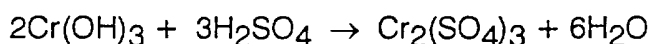
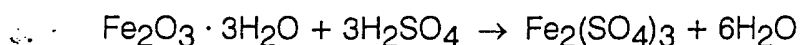
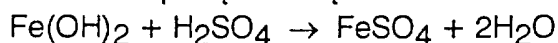
Artimiausias siūlomam sprendimui yra raudonojo geležies oksido pigmento gavimo būdas iš pramoninių geležies junginius turinčių atliekų, susidedantis iš geležies (II) sulfato ir natrio hidrokarbonato mišinio iškaitinimo $150 \div 300^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, gauto aglomerato šarminimo vandeniui, kietos fazės atskyrimo nuo susidariusio natrio sulfato tirpalo, kietos fazės degimo $650 \div 750^{\circ}\text{C}$ temperatūroje (žiūr. TSRS autor. liud. Nr. 1018953, C09 C 1/24).

Šiame išradime pagrindinis dėmesys kreipiamas į pigmento spalvą, o ne į jo pašalines medžiagas, kurios pigmentą daro ekologiškai nepriimtina.

Siūlomo išradimo tikslas - gauti be chromato jonų priemaišos geležies oksido pigmentą.

Tikslas pasiekiamas tuo, kad ruošia geležies oksido pigmento mišinį, prieš degimą jį rūgština iki $\text{pH } 4 \div 4,5$, o po to gautą mišinį dega $0,5 \div 1$ valandą $1000 \div 1050^{\circ}\text{C}$ temperatūroje ir smulkina.

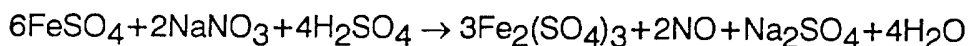
Geležies oksido pigmento gavimui naudoja cinkavimo ir anodavimo linijų galvaninį elektrolitą ir generatorinį Fe(OH)_2 . Iš reaktoriaus išėjusį mišinį su $\text{pH } 7 \div 9$, atskiria nuo kietos fazės. Tokiomis sąlygomis sunkiųjų metalų katijonai nusėda praktiškai netirpiais vandenyje hidroksidais, o reaktoriaus filtratą, po patikrinimo, nukreipia į pramoninę kanalizaciją. Kietą fazę paduoda mažomis porcijomis į kitą reaktorių su 50%-tine sieros rūgštimi, kol mišinio $\text{pH} = 4 \div 4,5$. Pigmento mišinio sudėtyje esantys metalų hidroksidai tampa tų metalų sulfatais:



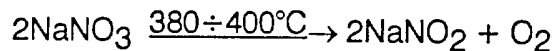
Metalių sulfatai yra termiškai atsparūs junginiai, todėl pigmento mišinį rekomenduojama degti 1000÷1050°C temperatūroje.

Degant pigmento mišinį 700÷800°C temperatūroje, jame esantis $\text{Cr}(\text{OH})_3$ oksiduotųsi iki CrO_4^{2-} jonų, kuriuos redukuoti praktiškai nepavyksta, nes kartu redukuojamas ir Fe_2O_3 oksidas. Kad $\text{Cr}(\text{OH})_3$ nesioksiduotų į CrO_4^{2-} jonus, pigmento mišinį, prieš degant, rūgština iki pH 4÷4,5 ir dega 1000÷1050°C temperatūroje.

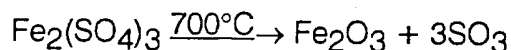
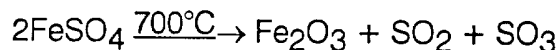
Degant pigmento mišinį, oksiduojasi $\text{Fe}(\text{OH})_2$ natrio nitratu ir deguonimi:



Natrio nitratas pigmento mišinyje susidaro maišant detalių nuriebinimo ir nušviesinimo vonių elektrolitus. Oksidacijos procese be oro deguonies dalyvauja iš natrio nitrato atskilęs deguonis:



Pasiekus 700°C temperatūrą, vyksta geležies sulfatų terminis skilimas:



Pigmento mišinį 1000÷1050°C temperatūroje degti reikia tokia trukme, kad jame vandenyje tirpių medžiagų kiekis neviršytų gamybos technikinių sąlygų reikalavimų. Nustatyta, kad tam reikia 1 valandos. Degto rūgštaus pigmento savybės nurodytos 1 lentelėje.

1 lentelė

Pigmento mišinio ekstrakto pH	Mišinio sudėtis, santykiu		Tirpiųjų dalių kiekis pigmente, %		Chromatų kiekis pigmente, % Cr	
	sausos $\text{Fe}(\text{OH})_2$	50%-tinės H_2SO_4	po 15 min.	po 1 h.	po 15 min.	po 1 h.
2,2	1,0	1,06	19,76	7,08	nėra	nėra
3,5	1,0	0,84	23,65	5,51	nėra	nėra
4,5	1,0	0,80	15,27	4,88	nėra	nėra
5,0	1,0	0,67	21,89	4,88	nėra	nėra

Kol pigmento degimo mišinio pH yra rūgštinis, chromatų jonų susidarymo pigmente galimybė lygi nuliui, nes jame nėra oksidatorių, kurie galėtų trivalenčio chromo junginius oksiduoti į šešiavalenčius.

Išdegtas geležies oksido pigmentas smulkinamas rutuliniame arba vibromalūne.

PAVYZDYS:

1,5 l (10÷15 dalių) galvaninio elektrolito reaktoriuje sumaišo su 0,5 kg 80% drėgmės (1 dalis) generatoriniu $\text{Fe}(\text{OH})_2$, parūgština iki mišinio pH 7÷9, filtruoja. Filtratą nupila, o gautą pigmento mišinį atskirame reaktoriuje parūgština 50%-tine sieros rūgštimi iki pH 4,5. Mišinį rūgština rūgštims atspariame reaktoriuje.

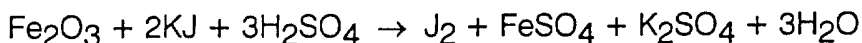
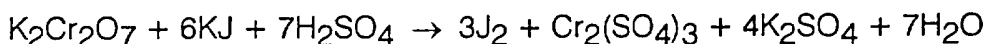
Parūgštintą sieros rūgštimi pigmento mišinį išdega rūgštims atsparia keramika iš vidaus padengtuose induose. Metalų sulfatai yra termiškai atsparūs junginiai, todėl pigmento mišinį išdega 1050°C temperaturoje 1 valandą.

Išdegtą geležies oksido pigmentą mala rutuliniame arba vibromalūne iki lyginamojo paviršiaus lygiaus 5000 cm²/g.

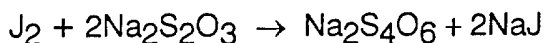
Fe_2O_3 kiekis pigmente:	ne mažiau 90,9%
Dispersiškumas mkm:	32
Dengiamumas g/m ² :	6,0÷5,9

Chromatų kiekio nustatymas pigmente:

Chromatų kiekius nustato jodometrinio ir fotoelektrokolorimetrinio būdu. Rūgščioje terpėje pigmentą veikiant kalio jodidu, vyksta reakcijos:



Reakcijoje pasigaminęs jodas nutitruojamas natrio tiosulfatu:



Kadangi pigmente nustatyti chromatų kiekiui trukdo aktyvi Fe_2O_3 forma, chromatus nustato portlandcemente naudojama chromatų nustatymo metodika (GOST 5382-73. Cementai. Cheminės analizės metodai., 1975, p.52. Rusų kalba). Pagal šią metodiką chromatus nustato fotoelektrokolorimetriniu būdu, chromatus surišant difenilkarbazidu į tirpų vandenyje violetinį kompleksą, o Fe^{3+} jonus ortofosforo rūgštimi - į bespalvį geležies (III) fosfato kompleksą.

2 lentelėje nurodyta terpės pH įtaką chromatų redukcijai.

2 lentelėje nurodyta terpės pH įtaką chromatų redukcijai.

2 lentelė

Pigmento ekstrakto pH	Chromatų tirpalo spalva	Chromatų redukcijos jodido jonais eiga
8,5	geltona	nevyksta
5,9-6,0	geltona	nevyksta
5,7-5,0	geltona pereina į oranžinę	dalinai vyksta
5,5-5,7	oranžinė	vyksta
4,5-5,0	oranžinė	vyksta

Chromatų kiekis pigmente, juos nustatant jodometrinio ir fotoelektrokolorimetrinio būdais, nurodytas 3 lentelėje.

3 lentelė

Pigmento pavyzdys	Pigmento ekstrakto pH	Chromatų kiekis pigmente, % Cr
		nustatant jodometriškai nustatant fotoelektrokolorimetru
1	9,0	0,51 0,45
2	11,1	0,041 0,037

Iš lentelės matome, kad esant pigmento ekstrakto pH stipriai šarminiam, chromatų kiekis pigmente mažas.

Siūlomas išradimas pasižymi sekančiais privalumais:

- leidžia pašalinti iš pigmento karbonatus ir išvengti chromatų susidarymo galimybę;
- gautą pigmentą be apribojimų galima naudoti gaminant dažus ir užpildus gumai ir dirbinei odai.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

Raudonojo geležies oksido pigmento gavimo būdas, kuriame ruošiamas geležies junginių mišinys, degamas aukštoje temperatūroje ir susmulkinamas, besiskiriantis tuo, kad pigmento mišinį, prieš degimą, parūgština iki pH 4-4,5, ir po to dega 0,5-1 valandą 1000-1050°C temperatūroje.

Pigmento gamybos principinė schema

