

(19)



(10) **LT 2010 015 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2010 015**

(51) Int. Cl. (2011.01): **C02F 1/00**
C09C 1/00

(22) Paraiškos padavimo data: **2010 02 12**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2011 08 25**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(71) Pareiškėjas:

Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius, LT

(72) Išradėjas:

Pranas BALTRĖNAS, LT
Danas BUDILOVSKIS, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

—

(54) Pavadinimas:

Geležies turinčio šlamo perdirbimo į pigmentinę medžiagą būdas

(57) Referatas:

Šis išradimas yra iš pramoninės ekologijos srities, skirtas geležies turinčių šlamų, gautų apdorojus nuotekas heteroktrokoaguliaciniu būdu, perdirbimui į raudoną, raudonai-rudą pigmentinę medžiagą. Būdas įgyvendinamas modifikuojant gautą šlamą pradžioje fosforo rūgštimi, o po to tirpia cinko druska, iš dalies cinko sulfatu, masės kiekiu, atitinkančiu šlame Fe_2O_3 : ZnO moliniam santykiui 1:(0,1-0,3), po to gautą mišinį homogenizuojant, džiovinant ir termiškai apdorojant 800-850 °C temperatūroje.

GELEŽIES TURINČIO ŠLAMO PERDIRBIMO Į PIGMENTINĘ MEDŽIAGĄ BŪDAS

Šis išradimas yra iš pramoninės ekologijos srities, o tiksliau – iš geležies turinčio šlamo, gauto po heterokoaguliacinio nuotekų valymo nuo sunkiųjų metalų, perdirbimo į raudonai-rudą pigmentinę medžiagą.

Nuotekos, turinčios sunkiųjų metalų jonų (Zn^{2+} , Cr^{6+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} ir kt.), dažniausiai susidaro spalvotųjų metalų gamybos procese, galvaninių dangų sudaryme ant plastmasinių ir metalinių paviršių, metalų ėsdinimo procese, apdorojant spausdinimo plokštes ir kt. Nukenksminti vandenys išleidžiami į kanalizaciją, bet lieka galvaninis šlamos, kuris yra prisotintas jau minėtais sunkiaisiais metalais. Pagal 1975-07-15 EBT Bendrąją atliekų direktyvą 75/442/EEB, sunkieji metalai priskiriami pavojingų atliekų grupei, kadangi, patekdami į supančią aplinką, jie gali žalojančiai paveikti gyvąjį organizmą.

Todėl visame pasaulyje išlieka svarbi šlamos, turinčio sunkiųjų metalų jonų, utilizacijos problema. Europos bendrijos šalys pavojingų atliekų valdymo klausimais turi vadovautis 1991-12-01 d. EBT direktyva 91/689/EEB.

Žinoma nuotekų valymo nuo sunkiųjų metalų technologija [patentas LT Nr. 4109 B, TPK 6 C02F 1/62 publ. 1997-02-25] panaudojant fero-ferrihidrazolį (FFH), kuris yra geležies (II) ir (III) oksidatų suspensija. Ja apdorojant nuotekas, susidaro šlamos, turintys didelį kiekį geležies junginių (daugiau nei 60 %, skaičiuojant nuo sausos medžiagos). Tai sudaro galimybę naudingai perdirbti šlamą ir iš jo gauti neorganinius geležies turinčius pigmentus [Будиловскис Д., Будиловскис Ю., Ещенко Л. С. // Химическое и нефтегазовое машиностроение. № 11, 2004, с. 36-38].

Žinomi gamtiniai mineraliniai geležies turintys pigmentai, turintys pakankamai platų spalvų spektrą, kurių atspalvį nulemia minerale esantis geležies oksidas. Sakykim, mišrusis geležies (II) ir (III) oksidas (trigeležies tetraoksidas) – Fe_3O_4 – yra juodas ir gamtoje randamas mineralo magnetito pavidalu. Digeležies trioksidas (α Fe_2O_3) yra raudonasis pigmentas. Jo turi tokie pigmentai, kaip persų raudonasis (75 % Fe_2O_3) ir ispanų raudonasis (85 % Fe_2O_3). Priklausomai nuo Fe_2O_3 dalelių formos ir dydžio, spalva gali kisti nuo oranžinės iki violetiniai-raudonos. Jis gamtoje randamas raudono mineralo hematito (α Fe_2O_3) pavidalu [The Merck Index, 14 Edition/publ. Merck&Co.Inc., White House Station, NJ, 2006, Table-63; Корсунский Л. Ф., Калинская Т. В., Степин С. Н. // Неорганические пигменты: Справочник. СПб.: Химия, 1992, 336 с.].

Žinomas ir plačiai naudojamas gamtinis pigmentas geležies surikas, turintis vyšnių raudonumo spalvą, sudarytas iš Fe_2O_3 su nedidelėmis molio ir kvarco priemaišomis. Surike yra 75-95 % Fe_2O_3 , t. y. daugiau, negu kituose gamtiniuose pigmentuose. Taip pat žinomas raudonas gamtinis pigmentas mumija, turintis 20-70 % Fe_2O_3 [Корсунский Л. Ф., Калинская Т. В., Степин С. Н. // Неорганические пигменты: Справочник. СПб.: Химия, 1992, 336 c.].

Gamtiniai geležį turintys pigmentai gaunami mechaniškai sumalant jų turinčius mineralus, arba sodrinant ir termiškai apdorojant geležies turinčias rūdas.

Šie pigmentai yra nebrangūs, bet stokoja spalvų ryškumo, nepasižymi atsparumu temperatūrai ir geromis techninėmis dažomosiomis savybėmis.

Sintetiniai geležį turintys pigmentai gaminami iš geležies druskų, jas nusodinant arba termiškai apdorojant. Paprastai šie pigmentai neturi minėtų trūkumų [Краснобай Н. Г., Латышев Ю. В. // Экономика, технология и организация производства железосодержащих пигментов: Обзор. Информ., НИИТЭХИМ.- М., 1991, с. 45].

Iš patento RU Nr. 2057154 (TPK 6 C09C 1/24) žinomas rudo fosfatinio-geležies oksidinio pigmento gavimo būdas, kai pigmentas 90-100 °C temperatūroje zolio-gelio pavidalu nusodinamas iš geležies nitrato tirpalo, turinčio fosforo rūgšties, esant $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$ moliniam santykiui, lygiam 1,00 : (0,12-0,18), dalyvaujant karbamidui. Po to jis filtruojamas, džiovinamas ir apdorojamas 500-700 °C temperatūroje. Tačiau gelio pavidalo produktą plaunant ir filtruojant nuo nitrato jonų, procesas užtrunka, be to, naudojamas brangus geležies nitratas.

Patente RU Nr. 2086591 (TPK 6 C09C 1/24) aprašomas rudo pigmento gavimo būdas panaudojant Marteno krosnies arba aukštakrosnės cechų atliekas kartu su kalcio-vandenilio tetraaksofosfatu (CaHPO_4) santykiu 1:(0,05-0,08), išlaikant mišinį 60-80 °C temperatūroje 1,0-2,0 valandas, po to produktą plaunant nuo vandenyje tirpių medžiagų ir apdorojant 150-350 °C temperatūroje. Šio būdo nepatogumas yra tas, kad CaHPO_4 gavimui reikalinga atskira aparatūra, be to, jis sumažina chromoforo Fe (III) kiekį.

Iš patento CN Nr. 1310207 (TPK 7, C09 1/24, publ.: http://v3.espacenet.com/searchResults?locale=lt_LT&AB=red+pigment*+AND+sludge&c... 2009.03.23 (prieiga per <http://www.vpb.lt>) žinomas pramoninio šlamo, turinčio virš 38 % Fe_2O_3 , perdirbimo būdas, kai šlamą paveikiamas sieros rūgštimi, po to plaunamas vandeniu, nuosėdos filtruojamos, jas oksiduojant ir sendinant. Po to nuosėdos vėl plaunamos ir filtruojamos, vėliau kaitinamos ir malamos, kad būtų gautas raudonas pigmentas, kuris naudojamas keraminių gaminių ir aukštos temperatūros glazūros dažymui. Šis būdas

reikalauja daug perdirbimo stadijų, sunaudojama daug pramoninio vandens, kuris vėl teršia aplinką, be to, smulkios dispersijos filtravimas sumažina būdo našumą.

Patente RU Nr. 23292204 (TPK 8 C03C 1/04, publ. 2008 m. Biulet. Nr. 20) aprašytas rudo pigmento gavimo būdas iš įkrovos, turinčios tokią sudėtį: chromo oksido 20-30 %, cinko oksido 5-10 %, raudonojo šlamo (molžemio ir boksitų gamybos atliekų, kurių sudėtis, masės %: silicio dioksidas 9,5-11,1; titano dioksidas 4,4-5,6; aliuminio oksidas 17-19; geležies oksidas 39-42,9; kalcio oksidas 7,6-9,5; natrio oksidas 6,2-6,9; kiti- 7,8-10,5) 25-36; dolomito 35-40. Aukščiau minėti komponentai sumalami tiek, kad pereitų per sietą Nr. 0063, dozuojami ir sumaišomi. Gauta masė kaitinama 850-950 °C temperatūroje oksiduojančioje aplinkoje. Šiame būde didelę masės dalį sudaro brangus chromo oksidas ir nedidelė masė sunaudoto raudonojo šlamo.

Pagal šlamo perdirbimo būdą, artimiausiu šiam išradimui būdu yra šlamo perdirbimo būdas į rudąjį pigmentą, aprašytas patente BY Nr. 3949 (TPK 7 C09C 1/24). Išradimo esmė yra ta, kad šlamą, gautą išvalius nuotekas naudojant FFH, ir turintis ne mažiau 60 % Fe_2O_3 , sumaišomas su 85 % fosforo rūgštimi $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$ moliniu santykiu, lygiu 1,00 : (0,2-0,3), po to produktas džiovinamas ir kaitinamas 400-700 °C temperatūroje. Tokioje temperatūroje gauto pigmento spalva yra tamsiai ruda, o 600-700 °C temperatūroje – raudonai ruda. Imlumas aliejui - 60-100 g/100 g sėmenų aliejaus; dengiamumas - 8-13 g/m²; spalvos ryškumas (p) - 12-13 %, spalvos švarumas (P) - 38-44 %, dominuojantis bangos ilgis λ – 597-598 nm. Šio būdo trūkumus sudaro tai, kad gauti rudi pigmentai turi ribotą atspalvių spektrą, didelį imlumą aliejui ir žemą spalvos ryškumą ir spalvos švarumą, nes esantys šlame Ni, Cr ir Cu junginių kiekiai temperatūrinio apdorojimo metu gali sudaryti produktus su nešvariai rudu atspalviu.

Šio išradimo tikslas yra šlamo, gauto išvalius nuotekas naudojant FFH, perdirbimo būdas į pigmentines medžiagas, pasižyminčias plačiu raudonai-rudų spalvų atspalvių spektru, ir turinčias aukštus dažymo techninius rodiklius.

Tikslas pasiekiamas tuo, kad gautas šlamą papildomai modifikuojamas tirpia cinko druska, iš dalies, cinko sulfatu. Pridėjus cinko sulfato į šlamą moliniu santykiu 1 : (0,10-0,30) ir paveikus jį temperatūra, atsiranda galimybė susidaryti kristalinei hematito ($\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$) fazei ir išvengiama galimybės susidaryti magemitui, magnetitui, feritui, kurie turi nešvarią tamsiai rudą spalvą. Hematitas, priklausomai nuo jo dispersiškumo ir kristališkumo, pasižymi plačiu raudonai-rudos spalvos atspalvių spektru. Šlamo terminio apdorojimo produktuose esantis cinkitas teigiamai paveikia į pigmentinės medžiagos spalvines charakteristikas.

Taigi galima pažymėti tokius šio būdo privalumus:

1. Modifikuojant šlamą tirpia cinko druska tikslingai gaunamos įvairių raudonų atspalvių raudonai-rudos spalvos pigmentinės medžiagos, pasižyminčios didesniu spalvos švarumu ir ryškumu.

2. Pateikiamas būdas padidina galimybę panaudoti įvairios cheminės sudėties šlamus, turinčius žymius kiekius Ni, Cr, Cu ir kitų sunkiųjų metalų junginių.

Skiriamieji šio išradimo požymiai yra šie:

1. Modifikatoriaus tipas – tirpios cinko druskos panaudojimas.
2. Šlamo ir tirpios cinko druskos masių santykis, skaičiuojant $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ šlame, lygus 1,0:(0,10-0,30).
3. Šlamo temperatūrinis apdorojimas 800-850 °C temperatūrų intervale.

Toliau skiriamieji išradimo požymiai paaiškinami detaliau.

1. Modifikatoriaus tipas.

Remiantis eksperimentiniais duomenimis paaiškėja, kad šlamo, kuriame cinko junginių yra daugiau negu nikelio, chromo ir vario junginių, temperatūrinio apdorojimo metu susidaro produktai, daugiausia turintys geležies oksidus (hematitą) ir cinko oksidą (cinkitą), kurie nuspalvinti įvairių atspalvių raudona, raudonai-ruda spalva. Tai priklauso nuo kristalinių fazių santykio, jų dispersiškumo ir kristališkumo. Kristalinių fazių santykis temperatūriškai apdorotuose produktuose priklauso nuo pradinio šlamo sudėties ir nuo panaudoto modifikatoriaus kiekio. Todėl į cinko sulfatą reikia žiūrėti kaip į modifikatorių, kuris struktūriškai modifikuoja pigmentines medžiagas ir kuris veikia fizikinius-cheminius pakitimus, vykstančius temperatūriškai apdorojant šlamą ir į gautų medžiagų spalvines charakteristikas.

Cinko druskos pridėjimas į šlamą teigiamai veikia į hematito, kaip pagrindinės fazės, susidarymą, nes špinelinių struktūrų su statiniu dviejų ir trijų krūvių katijonų pasiskirstymu oktaedriniuose gardelės mazguose šiuo atveju nesusidaro. Iš šių duomenų galima teigti, kad šlamo perdirbimo produktų spalvinės charakteristikos tiesiogiai priklauso nuo jų fazinės sudėties, kuri savo ruožtu, nustatoma pradinio šlamo chemine sudėtimi, iš dalies metalų junginių o pirmiausia cinko buvimu.

2. $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ molinis santykis šlame.

Pagal cheminę sudėtį šlamus, gautus valant nuotekas panaudojant FFH, galima pateikti kaip geležies oksohidratų mišinį su absorbuotais ant jų paviršiaus sunkiųjų metalų junginiais. Kaip nustatyta [Будилловскис Д., Ещенко Л.С. Исследование процесса и продуктов термообработки шламов, полученных при очистке сточных вод с помощью ферроферригидрозоля // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. Вып. 9. С. 1520 –

1524], šlamų terminio apdorojimo produktų fazinė sudėtis priklauso nuo jame esančių cinko, nikelio, vario, chromo junginių. Esant $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} = 1 : (0,1-0,30)$, temperatūrinio apdorojimo produktais prie 800-850 °C temperatūros pagrindinai yra hematitas (lentelėje 1-8 pavyzdžiai). Susidarę produktai turi raudonai-rudą spalvą. Sumažinus cinko junginių kiekį šlame, perskaičiuotą į cinko oksidą iki $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{ZnO}$ molinio santykio, mažesnio negu 10,0, susidaro špinelinės struktūros ir gaunami produktai su nešvariai rudos spalvos atspalviais (lentelėje 8-10 pavyzdžiai). Cinko junginių kiekio padidėjimas pradiniam šlame padeda temperatūrinio apdorojimo metu susidaryti daugiausia kristalinėms hematito, cinkito fazėms ir pagerina susidariusių pigmentų dažomąsias technines ir spalvines charakteristikas (lentelėje 4, 11 ir 12 pavyzdžiai).

Pridėjus į šlamo sudėtį cinko junginių, perskaičiuotų į cinko oksidą, daugiau negu 0,3 molio 1 moliui Fe_2O_3 , terminio apdorojimo produktuose gaunamas padidintas cinkito kiekis, sumažėjęs geležies (III) kiekis, dėl ko nežymiai sumažėja geležį turinčių pigmentų spalvos švarumas (lentelėje 11 ir 12 pavyzdžiai).

3. Temperatūrų intervalas.

Šlamo apdorojimo temperatūra turi esminės įtakos gautų produktų spalvai. Šlamo kaitinimo metu vyksta eilė cheminių, fizikinių-cheminių ir fazinių virsmų, kurie veikia į temperatūrinio apdorojimo produktų sudėtį ir į jų dažomąsias technines charakteristikas. Šlamo kaitinimą lydi H_2O atskilimas, geležies oksidų kristalizacija, feritų susidarymas. Hematito ($\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$), kuris pasižymi raudona spalva, kristalizacija sukelia gautų produktų spalvos švarumo rodiklių padidėjimą.

Pagal eksperimentinius duomenis šlamos, pakaitintos iki 700 °C temperatūros, turi magemito ($\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3$) arba magnetito (Fe_3O_4) kristalines fazes, priklausomai nuo esančių jame nikelio, chromo, vario arba cinko junginių. Magemito ($\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3$) ir magnetito (Fe_3O_4) perėjimas į hematitą ($\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$) įvyksta 800-850 °C temperatūroje. Todėl, keliant šlamo apdorojimo temperatūrą iki 800-850 °C, susidaro palankesnės sąlygos gauti raudono atspalvio produktus, kurie turi didesnę raudonos spalvos ryškumą ir švarumą. Kaitinant šlamą iki 900 °C ir daugiau, įvyksta dalelių sukepimas, aglomeratų susidarymas, dėl ko pablogėja gautų pigmentų spalviniai ir dažomieji techniniai rodikliai.

Norint nustatyti gautų produktų iš termiškai apdorotų šlamų panaudojimą kaip neorganinių pigmentų, atlikti bandymai su tokiomis pigmentų charakteristikomis kaip dengiamumas ir imlumas aliejui. Kaip žinoma, dengiamumas kiekybiškai įvertinamas kaip pigmento masės kiekis gramais, reikalingas 1 m² dažomo paviršiaus tolygiam padengimui (g/m²). Neorganinių pigmentų dengiamumas svyruoja plačiose ribose, o gamtinių geležies

turinčių pigmentų - nuo 10 iki 90 g/m², sintetinių raudonų 4-7 g/m² [Корсунский Л. Ф., Калинская Т. В., Степин С. Н. // Неорганические пигменты: Справочник. СПб.: Химия, 1992, 336 с.]. Nustatyta, kad iš termiškai apdorotų šlamų gautų pigmentų dengiamumas kinta gana siaurose ribose: nuo 11 iki 17 g/m² (lentelėje 1-8 pavyzdžiai) ir yra to paties lygio kaip ir prototipo dengiamumas.

Imlumas aliejui yra vienas iš pagrindinių pigmento kokybės rodiklių. Imlumas aliejui yra sėmenų aliejaus kiekis gramais, reikalingas pigmento milteliams suvilgyti, norint 100 g miltelių paversti netakia pasta (g/100 g). Šis rodiklis gautiems pigmentams yra 47-56 g/100 g (lentelėje 1-8 pavyzdžiai). Tai šiek tiek aukštesnis rodiklis už raudonų ir rudų geležį turinčių gamtinių ir sintetinių pigmentų, kurių imlumas aliejui sudaro 20-50 g/m² [Корсунский Л. Ф., Калинская Т. В., Степин С. Н. // Неорганические пигменты: Справочник. СПб.: Химия, 1992, 336 с.], bet ne mažesnis už prototipo imlumą aliejui (lentelėje 13 ir 14 pavyzdžiai).

Išradimo įgyvendinimas iliustruojamas pavyzdžiais, kurių rezultatai pateikiami lentelėje.

Pavyzdžiai.

Pradinis šlamas, gautas apdorojus nuotekas panaudojant FFH (heterokoaguliaciniu būdu), turėjo tokią sudėtį, masės %: Fe₂O₃ - 7,74; FeO - 0,92; ZnO - 0,28; CuO - 0,25; NiO - 0,10; CaO - 0,17; Cr₂O₃ - 0,19; P₂O₅ - 0,08; H₂O - 87,7 (likusius 2,57 % sudaro koordinaciniais metalais per OH grupes chemiškai surištas vanduo).

Į šlamą pridedama modifikatoriaus - fosforo rūgšties Fe₂O₃ : P₂O₅ moliniu santykiu, lygiu 1: 0,2, kaip aprašyta prototipe, gauta masė homogenizuojama ir paliekama senti. Po to į fosforą turintį šlamą papildomai pridedama modifikatoriaus - tirpios cinko druskos, iš dalies, ZnSO₄ · 7 H₂O. Pridedamo cinko sulfato kiekis apskaičiuojamas taip, kad šlame Fe₂O₃ : ZnO santykis atitiktų 1: (0,1-0,3). Modifikuoti šlamai homogenizuojami ir paliekami senti 5-10 valandų, o po to kaitinami lėtai keliant temperatūrą iki 800-850 °C. Pasigaminę produktai susmulkinami ir nustatoma jų cheminė, fazinė ir dispersinė sudėtis bei dažomosios techninės savybės.

Gautų produktų fazinė sudėtis nustatyta firmos Bruker AXS (Vokietija) difraktometru „08 Advance“. Pigmentų spalvinių charakteristikų nustatymui naudotas spektrofotometras СФ-18 (Rusija), turintis „В“ spinduliuotės šaltinį.

Pigmentų dažomosios techninės charakteristikos (dengiamumas ir imlumas aliejui) nustatomos pagal standartines metodikas [Корсунский Л. Ф., Калинская Т. В., Степин С. Н. // Неорганические пигменты: Справочник. СПб.: Химия, 1992, 336 с.].

Eksperimentinių tyrimų rezultatai

Bandy- mo Nr.	Modifikato- rius	Fe ₂ O ₃ :Zn O molinis santykis	Apdoro- jimo tempera- tūra, °C	Spalvinės charakteristikos			Dažomosios techninės charakteristikos		Spalvos vizualinė charakte- ristika	Fazinė sudėtis
				P ⁺ , %	p ⁺⁺ , %	λ, nm	Dengi- a mu- mas, g/m ²	Imlumas aliejiui, g/100 g		
1	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1:0,10	800	37,5	14,3	603	11	49	raudonai- ruda	hematitas, magnetitas
2	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1:0,17	800	40,0	17,0	603	12	47	raudonai- ruda	hematitas, magnetitas
3	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1:0,25	800	40,5	17,6	603	12	50	raudonai- ruda	hematitas, cinkitas
4	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1:0,30	850	42,0	17,9	603	14	52	raudona	hematitas, cinkitas
5	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1:0,17	900	39,5	16,7	599	17	50	tamsiai raudona	hematitas, franklinitas
6	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1:0,25	850	41,5	17,5	602	16	56	raudona	hematitas, magnetitas
7	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1:0,10	850	39,5	15,3	603	13	50	raudonai- ruda	hematitas, magnetitas
8	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1:0,10	900	40,5	17,0	602	16	45	nešvariai raudonai- ruda	hematitas, franklinitas
9	Be modifi- katoriaus	-	800	30,0	14,0	605	10	60	nešvariai tamsiai raudona	hematitas, magemitas
10	Be modifi- katoriaus	-	900	25,5	10,7	605	18	56	nešvariai tamsiai raudona	hematitas, magemitas
11	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1:0,35	800	40,0	17,0	599	15	50	raudona	hematitas, cinkitas
12	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1:0,35	900	38,0	16,5	601	17	53	raudona	hematitas, franklinitas
13	Prototipas*		400	40,0	13,4	600	13	92	ruda	hematitas, magemitas
14	Prototipas*		700	44,0	13,0	598	8	60	raudonai- ruda	hematitas, magemitas

P⁺ spalvos švarumas; p⁺⁺ spalvos grynumas; * Fe₂O₃ : ZnO molinis santykis 1:0,2.

APIBRĖŽTIS

1. Geležies turinčio šlamo, gauto valant nuotekas heterokoaguliaciniu būdu, perdirbimo į pigmentinę medžiagą būdas, kai šlamą sumaišo su modifikatoriumi, po to džiovinama ir termiškai apdoroja, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad modifikatoriumi papildomai naudoja tirpią cinko druską masės kiekiu, atitinkančiu šlame $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{ZnO}$ moliniam santykiui, lygiam 1 : (0,1-0,3), kurią sumaišo su fosforo turinčiu šlamu, gautą mišinį homogenizuoja, džiovinama, termiškai apdoroja 800-850 °C temperatūroje ir gauna raudoną ir raudonai-rudą pigmentinę medžiagą.