

**О.В. ІВАНЮК**, канд. техн. наук, **І.М. АСТРЕЛІН**, докт. техн. наук,  
**В.І. СУПРУНЧУК**, канд. хим. наук, **Н.О. СТЕЛЬМАХ**, студентка,  
НТУУ «КПІ», Київ, Україна

## **ТЕРМОДИНАМІЧНІ АСПЕКТИ ПРОЦЕСІВ ШПІНЕЛЕУТВОРЕННЯ ПРИ СИНТЕЗІ НЕОРГАНІЧНИХ ПІГМЕНТІВ**

В статті пропонується метод термодинамічного аналізу систем з використання принципу незалежності протікання послідовно-паралельних реакцій з застосування понять енергії та ентропії переходу в октаедричні позиції в оксигенному каркасі шпінельної структури.

In the article the method of thermodynamics analysis of the systems is offered from the use principle of independence of flowing consistently parallel reactions from application of energy and entropy of passing to octahedral positions in oxygen framework of spinal structure.

Одними із промислових відходів, які важко утилізуються, є шлами після очищення стічних вод гальванічних виробництв, які відрізняються різноманітністю складів та містять значну кількість сполук заліза та кольорових металів. Якісний та кількісний склад шламів різних підприємств змінюється у широких межах.

Проведений аналіз кадастру подібних відходів та відомостей щодо їх утилізації вказує на те, що немає науково та технологічно обгрунтованого підходу до дійсно рентабельної і екологічно безпечної утилізації гальванічних шламів. Тільки невелику кількість гальванічних шламів використовують як наповнювачі або добавки до шихти в будівельних матеріалах, не використовуючи специфічних властивостей багаточисельних кольорових металів як складових гальванічних шламів. Окрім того в більшості із них співвідношення оксидів заліза(III) та кольорових металів наближається до складу неорганічних пігментів.

При розробці технології утилізації гальванічних шламів врахували поведінку перетворення та можливі взаємодії компонентів гальванічних шламів при високотемпературному синтезі неорганічних пігментів. З цією метою нами вивчено термодинамічні характеристики процесу формування шпінелей-хромофорів. Кольороутворюючими структурами є шпінельні спо-

луки типу  $A[B]_2O_4$ ,  $B[AB]O_4$ , або тверді розчини шпінелей типу  $(A'A'')[B'B'']_2O_4$ . Саме шпінелі і є основою неорганічних пігментів.

Окрім того, синтез на основі гальваношламів саме шпінелеподібних структур, з одного боку, є умовою одержання якісних хромофорів а, з другого, іммобілізація і нерозчинність важких металів в шпінелях, синтезованих в високотемпературних умовах гарантує екологічну безпеку кінцевого продукту.

Для виявлення умов формування кольору пігментів, які синтезовано з еквівалентною заміною відповідних оксидів в складі прийнятних в заводській практиці шихт на гальваношлами, проведено термодинамічний аналіз утворення сполук-хромофорів шпінельного типу в системах:  $Fe_2O_3 - ZnO - Al_2O_3 - MgO$ , вохристі  $Fe_2O_3 - Cr_2O_3 - ZnO - Al_2O_3$ , бірюзові та сині  $Cr_2O_3 - Co_2O_3 - ZnO - Al_2O_3$ . При синтезі неорганічних пігментів на основі гальваношламів можуть утворюватися обернені, нормальні і змішані структури в шпінельних системах:  $Zn[Al]_2O_4$ ,  $Co[Cr]_2O_4$ ,  $Fe[Cr]_2O_4$ ,  $Co[Cr,Al]_2O_4$ ,  $Zn[Fe,Al]_2O_4$  та ін. Утворення таких шпінелей та катіонне розподілення в них у залежності від температури підтверджується проведеним далі термодинамічним аналізом.

Як підґрунтя для термодинамічного аналізу використано поняття енергії  $\delta E$  та ентропії  $\delta S$  переходу катіонів із тетраедричного в октаедричне положення оксигенного каркасу кристалічної ґратки шпінелі.

Процес утворення складних змішаних шпінелей можна формалізувати розупорядкуванням катіонів двох- та трьохвалентних металів між тетра- та октаедричними порожнинами оксигенного каркасу кристалічної ґратки шпінелі за схемою:  $A + [B] \Leftrightarrow [A] + B$ . Якщо різноіменними є катіони двовалентного металу, а різноіменним - тривалентного та навпаки і процес розупорядкування можна представити у вигляді двох паралельних процесів:  $A' + [B] \Leftrightarrow [A'] + B$ ,  $A'' + [B] \Leftrightarrow [A''] + B$ , яким відповідають наступні загальні стехіометричні формули змішаних шпінелей такого типу:  $A_{1-x} B_x [A_x B_{2-x}] O_4$  та  $A'_{1-n-x} A''_{n-y} B_{x+y} [A'_x A''_y B_{2-x-y}] O_4$ , де  $x, y$  – міра глибини протікання відповідних реакцій,  $n$ - молярна частка однієї із шпінеллю.

Цим процесам відповідають наступні системи рівнянь ізотерм хімічної реакції переходу із тетра- в октаедричні порожнини оксигенного каркасу:

- для першого випадку:

$$x^2 / [ (1-x)(2-x) ] - \exp [ (S_A - S_B)/R - (E_A - E_B)/(RT) ] = 0,$$

- для другого:

$$[x(x+y)]/[(1-n-x)(2-x-y)] - \exp[(S_A' - S_B)/R - (E_A' - E_B)/(RT)] = 0,$$

$$[y(x+y)]/[(n-x)(2-x-y)] - \exp[(S_A'' - S_B)/R - (E_A'' - E_B)/(RT)] = 0.$$

Рішення систем цих рівнянь, з залученням стандартної комп'юторної програми MathCard, дає змогу визначити коефіцієнти розупорядкування  $x$ ,  $y$ , змішаних шпінелей, які використовували для розрахунків ентальпії, ентропії та енергії Гіббса утворення складних шпінелей із простих оксидів.

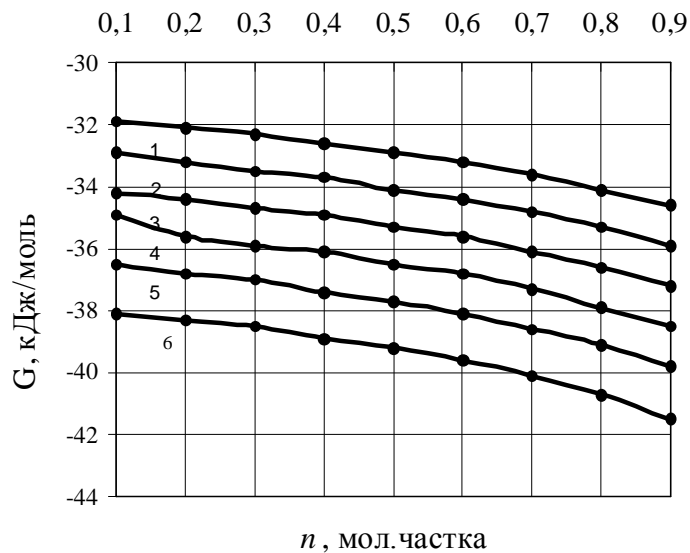
Результати розрахунків та залежність енергії Гіббса від зміни молярної частки  $n$  однієї із шпінелей та температури представлено рисинку.

Як видно з залежності значення енергії Гіббса для всіх наведених шпінелей змішаного типу, що можуть утворитися за рівняннями набуває суттєво-від'ємного значення. Це говорить про те, що прості шпінелі  $\text{Co}[\text{Al}]_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}[\text{Cr}]_2\text{O}_4$ ,  $\text{Zn}[\text{Al}]_2\text{O}_4$ ,  $\text{Zn}[\text{Fe}]_2\text{O}_4$  можуть змішуватись у різних пропорціях, утворюючи безперервні ряди твердих розчинів, що сприяє утворенню відтінків кольору при синтезі синіх, зелених, коричневих та вохристих пігментів.

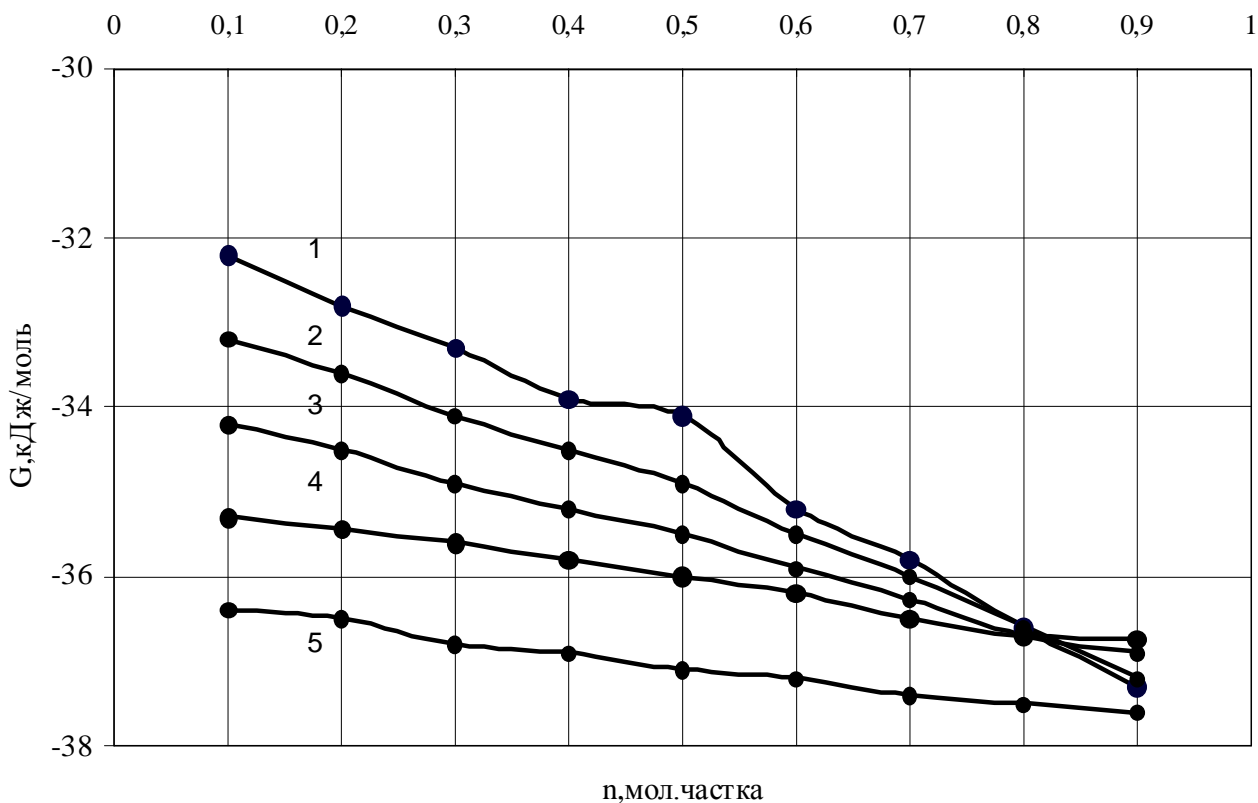
Так, для змішаної шпінелі  $\text{Co}[\text{Al},\text{Cr}]_2\text{O}_4$ , синє-зеленого кольору при температурі 1623 К значення енергії Гіббса утворення шпінелі із простих оксидів змінюється від мінус 38,4 кДж/моль до мінус 42,5 кДж/моль при збільшенні  $\text{Co}[\text{Cr}]_2\text{O}_4$  від 0,2 до 0,8 мол. часток.

Для цинк-залізо-хромової шпінелі коричневого кольору при всіх зазначених температурах  $\Delta G$  поступово зменшується, а при оптимальній температурі 1623 К набуває найменших значень та змінюється від -36,7 кДж/моль до -37,5 кДж/моль при збільшенні молярної частки залізо-алюмінієвої шпінелі  $\text{Fe}[\text{Al}]_2\text{O}_4$  від 0,1 до 0,9. Це свідчить про те, що формування бірюзових та вохристо-коричневих відтінків пігментів є результатом не тільки простого фізичного змішування кольорів, а й утворення змішаних кобальт-алюмохромової та цинк-залізо-алюмінієвої шпінелей.

На основі результатів теоретичних та експериментальних досліджень розроблено технологічні умови синтезу пігментів на основні вихідних гальванічних шламів. Пігменти з використанням гальванічних шламів було синтезовано у лабораторних та напівпромислових умовах при наступних раціональних температурних режимах: коричневі та вохра 1550 К, сині та синьо-бірюзові – 1620 К. Шихти пігментів обпалювали протягом 14 – 15 годин у відповідності з кривою набору температури.



а)



б)

Рисунок – Залежність енергії Гіббса утворення змішаної шпінелі від концентрації шпінелі та температури синтезу:

а – кобальт-алюмо-хромова шпінель, б – цинк-залізо-алюмінієва шпінель;  
 1 – 1100 К, 2 – 1200 К, 3 – 1300 К, 4 – 1400 К, 5 – 1500 К, 6 – 1623 К.

Методом пробних синтезів виявлено оптимальні з критерію кольору складі синіх, синьо-бірюзових, коричневих та вохристих пігментів наведе-

них в таблиці.

Таблиця

Характеристики пігментів, синтезованих з використанням гальванічних шламів

Індекс пігменту	Співвідношен. Cr : Fe	Компоненти шихти, мас. %					Характеристики пігменту			
		ГШ	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	MgO	Колір	Колористичні властивості декору		
								фарфор	фаянс	
Промисловий	1,07	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15,1	16,8	15,7	52,4	-	Коричневий Темний	Коричневий, темний	Коричневий, темний	
K1-10	0,54	50,0	12,5	15,0	22,5	-	Чорно-коричн.	Коричневий, темний	Шоколадно-коричневий	
K2-6	3,7	58,0	22,0	-	20,0	-	Коричневий темний, насич.	Шоколадно-коричневий	Коричневий, насичений	
K3-8	1,52	53,0	17,0	13,0	17,0	-	Коричневий темний	Коричневий, темний	Шоколадно-коричневий	
Промисловий	1,07	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15,0	16,0	60,0	9,0	-	Темна вохра	Коричневий	Темна вохра, насичена	
B1-11	0,92	35	-	20,0	45,0	-	Світла вохра яскрава	Вохра	Вохра, яскрава, темна	
B2-7	7,10	60,0	5,0	30,0	5,0	-	Темна вохра яскрава	Темна вохра	Вохра темна, яскрава	
B3-10	1,34	45,0	9,0	41,0	5,0	-	Вохра	Вохра з коричневим	Вохра темна, яскрава	
Промисловий	2,54	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -33	13,0	20,0	30,0	H <sub>3</sub> BO <sub>4</sub> -4,0	Темно-синій	Синій	Синій	
C1-13	2,05	32,8	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -8,0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .20,0	38,2	1,0	Синій	Синій темний	Синій	
C2-8	1,79	17,2	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5,8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .13,8	63,2	-	Бірюзовий з блакитним	Синьо-зелений	Темний синьо-зелений	
C3-6	1,26	63	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10,0	-	-	27	Зелений насичений	Зелений	Зелений, насичений	

У таблиці представлено розроблені склади шихт з використанням гальванічних шламів. з яких видно, що при шихтуванні синіх та зелених складів досягається майже 100 % економія дорогого та дефіцитного оксиду хрому(III), а також 50 % економія оксиду кобальту (II).

Для коричневих та вохристих досягається значна економія чистих оксидів заліза (III) та алюмінію.

**Список літератури:** 1. Пат. 30992А, Україна, МКІ 6 С 03С 1/04. Неорганічний пігмент синьо-зеленого кольору / [Іванюк О.В., Астрелін І.М., Супрунчук В.Л]; заявник та патентовласник НТУУ «КПІ». – № 98063364; заявл 26.06.98; опубл.15.12.2000, Бюл. № 7-П. 2. Иванюк Е.В Синезеленые неорганические пигменты, синтезированные с использованием отходов гальванических производств / Е.В. Иванюк, И.М. Астрелин, В.И. Супрунчук // ЖПХ. – 1999. – Т. 72, Вып. 9. – С. 1429 – 1432. 3. Резницкий Л.А. Энергии предпочтения ионов и теплоты образования шпинелей / Л.А. Резницкий // Вестник МГУ. – 1977. – Т. 18. – № 1. – С. 66 – 77.

*Надійшла до редколегії 22.03.10*