

## РАЦИОНАЛЬНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ - НАПОЛНИТЕЛЕЙ ИЗ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

pe@intbel.ru

*Используя метод планирования эксперимента, найдены оптимальные параметры получения пигмента - наполнителя ЛКМ из металлосодержащих промышленных отходов КМА.*

**Ключевые слова:** пигменты-наполнители, металлосодержащие промышленные отходы.

Создание территориально-производственного комплекса КМА, наряду с повышением эффективности общественного производства нашей страны оказывает негативное воздействие на окружающую природную среду, и наиболее отрицательное влияние оказывает развитие горнорудной промышленности, особенно обогатительные фабрики и связанные с ними хвостохранилища. При подсыхании поверхности хвостохранилища образуются «пляжные зоны», в результате ветровой и водной эрозии происходит перенос в течение года свыше 200 т/га пылеобразных частиц (Муха, Стифеев, Прозоров, 1996), что приводит к загрязнению атмосферного воздуха, почвенного и растительного покрова, водных ресурсов.

Хвосты обогащения железистых кварцитов (ХОЖК) – отходы обогатительных фабрик. Только на Стойленском месторождении они занимают площадь, равную 493 га. Часть ее покрыта водой – 253 га, а другая находится в обезвоженном состоянии – или так называемы «сухие пляжи», они занимают до 40% площади хвостохранилищ. Пыль, поступая в воздух, образует твердые аэрозоли с дисперсной фазой в виде кварца, железа, тяжелых металлов.

Согласно литературным источникам [1,2], в состав ХОЖК входит до 10% гематита и магнетита и около 72% кремнезема. Они представляют собой тонкодисперсный порошок серого цвета, средний размер частиц от 0,1 до 0,05 мкм. Ввиду специфики химического и дисперсионного состава ХОЖК пригодны к использованию в качестве шихты для производства пигментов-наполнителей после термообработки при соответствующей температуре [3,4]. Несомненным преимуществом предлагаемой технологии получения пигментов на основе ХОЖК (термообработка-помол) является то, что в данном случае не требуется дополнительных дорогостоящих, энергоемких операций по измельчению и совместному помолу и, что самое главное, предлагается полная утилизация отходов с получением товаров народного потребления.

Железосодержащие пигменты – наполнители в лакокрасочных материалах находят широкое применение, так как они обладают широкой гаммой оттенков, свето- и атмосферостойкостью. Специфические достоинства железосодержащих пигментов заключаются в том, что они устойчивы практически во всех условиях эксплуатации лакокрасочных покрытий. Такая стойкость объясняется тем, что оксиды железа являются, по-видимому, самыми стабильными соединениями железа, устойчивыми к свету и влаге, и не взаимодействуют с кислотами и щелочами. Они совсем не реагируют со многими пленкообразователями и лишь в малой степени – с некоторыми особыми их видами. Железосодержащие пигменты можно разбавлять наполнителями без ухудшения цвета или других свойств после длительной выдержки при различных условиях. Эти пигменты применяют отдельно и в смеси с другими пигментами для получения покрытий различных цветов с широкой гаммой оттенков [1-4].

В Российской Федерации дефицит производства железосодержащих пигментов, необеспеченных отечественными производителями, оценивается в 30-70 тыс.т/год [5]. Особенно остро стоит вопрос производства железосодержащих пигментов высокой степени дисперсности (0,01-0,5 мкм) для лакокрасочной промышленности. Дисперсность пигментов – один из важнейших показателей, определяющих свойства лакокрасочных материалов: вязкость, стабильность, цвет, укрывистость, маслосодержание и другие [1,6].

В настоящее время основными потребителями железосодержащих пигментов является производство строительных материалов. налажено производство объемно окрашенной тротуарной плитки по технологии «Бессер», окрашенных стеновых блоков, цветного кирпича, цветных мела, гипса, штукатурок и др.

Анализируя литературные источники, приходим к выводу о том, что классические способы получения пигментов из растворов солей, описанные в работах [1,2] являются энергоём-

кими. Кроме того, требуются дефицитные, дорогостоящие реактивы. Имеют очень сложные схемы получения, включающие нейтрализацию, сушку, прокаливание, измельчение, помол и т.д. Поэтому, в последние годы ведутся разработки по использованию отходов различных производств в качестве сырья для получения пигментов различной цветовой гаммы по упрощенным технологиям, что с точки зрения рационального использования природных ресурсов является чрезвычайно актуальными.

В ранее проведенных исследованиях [3,4] была показана принципиальная возможность получения пигментов - наполнителей из хвостов обогащения железистых кварцитов (ХОЖК) путем термической обработки по упрощенной схеме: обжиг-измельчение, и изучены их основные свойства.

Как было установлено [2], правильный выбор и точное соблюдение режима термической обработки ХОЖК имеет исключительное значение. Именно этот процесс термолитиза позволяет обеспечить образование на поверхности частиц кварца тонкой пленки хромофора из оксидов железа, придающей различную цветовую окраску пигменту от кирпично-оранжевой до красно-коричневой и влияющей на такие основные свойства пигментов как укрывистость и маслосмекость.

В реальных производственных условиях имеют место одновременные изменения технологических параметров получения пигментов. Для своевременной корректировки технологических свойств, обеспечивающих лучшие показатели по укрывистости и маслосмекости пигментов, важно знание зависимостей этих показателей от технологических условий при одновременной их изменчивости. В данном случае нами использованы статистические методы анализа, в том числе планирование эксперимента [7].

В качестве изменяющихся факторов, влияющих на качество пигментов-наполнителей, являются температура обжига,  $X_1, (t^{\circ}C)$ ; масса добавки соды ( $Na_2CO_3$ ),  $X_2, (масс.%)$ ; длительность процесса обжига,  $X_3, (τ, час)$ . В качестве откликов использовали основные свойства пигментов: укрывистость ( $Y_1, г/м^2$ ) и маслосмекость ( $Y_2, г/100г$ ).

Уровни варьирования параметров в кодированных координатах представлены в табл. 1, интервал варьирования переменных в натуральных координатах – в табл. 2, результаты экспериментов сведены в табл. 3.

В ходе комплексных исследований влияния технологических факторов на свойства укрывистость и маслосмекость путем математического планирования эксперимента и обработки экспе-

риментальных данных на ЭВМ с использованием программ (ReliaSoft'S DOE++) были получены уравнения регрессии, адекватно описывающие процесс получения пигмента – наполнителя на основе ХОЖК с улучшенными показателями укрывистости и маслосмекости:

$$Y_1 = 47,113 + 0,97X_1 + 2,34X_2 + 4,92X_3 - 4,81X_1^2 - 5,2X_2^2 - 9,94X_3^2 - 0,262X_1X_2 + 0,188X_1X_3 + 0,413X_2X_3;$$

$$Y_2 = 35,773 + 0,32X_1 + 1,08X_2 + 2,45X_3 - 1,72X_1^2 - 2,44X_2^2 - 3,97X_3^2 - 0,2X_1X_2 - 0,5X_1X_3 + 0,2X_2X_3,$$

где  $Y_1$  – укрывистость;  $Y_2$  – маслосмекость.

Таблица 1

#### Уровни варьирования параметров в кодированных координатах

Уровни	Факторы (в кодовых обозначениях)		
	$X_1, t^{\circ}C$	$X_2, τ, час$	$X_3, \% Na_2CO_3$
Нижний	-1	-1	-1
Нулевой	0	0	0
Верхний	+1	+1	+1

Таблица 2

#### Уровни варьирования переменных в натуральных координатах

№ п/п	Наименование	Условные обозначения	Уровни		
			нижний	верхний	нулевой
$X_1$	Температура обжига	$t^{\circ}C$	900	1100	1000
$X_2$	Время термообработки	$τ, час$	3	5	4
$X_3$	Добавка $Na_2CO_3$	вес., %	0,5	1,5	1,0

Таблица 3

#### Факторы эксперимента в натуральных обозначениях

№ п/п	Факторы			Отклики	
	$X_1 (t^{\circ}C)$	$X_2 (τ, час)$	$X_3 (\% Na_2CO_3)$	$Y_1, г/м^2$	$Y_2, г/100г$
1	900	3	0,5	22,6	24,1
2	1100	3	0,5	24,8	25,0
3	900	5	0,5	26,3	27,6
4	1100	5	0,5	28,4	28,2
5	900	3	1,5	30,4	29,8
6	1100	3	1,5	34,3	32,0
7	900	5	1,5	36,7	31,8
8	1100	5	1,5	38,6	32,7
9	900	4	1,0	40,2	34,0
10	1100	4	1,0	39,8	32,6
11	1000	3	1,0	36,6	31,4
12	1000	5	1,0	42,1	32,8
13	1000	4	0,5	25,8	28,0
14	1000	4	1,5	37,1	31,1
15	1000	4	1,0	43,5	34,2

Результаты анализа уравнений регрессии показали, что для первого уравнения ( $y_1$ ) коэффициент корреляции при дисперсионном анализе равен

$R-sq= 98 \%$  (показывает степень приближения уравнения регрессии экспериментальным данным). Стандартное отклонение  $S=1,616$ . Для второго уравнения ( $y_2$ ) -  $R-sq = 95,6 \%$  и  $S=1,104$  достигаются при следующих оптимальных параметрах процесса: температура обжига  $1000^\circ\text{C}$ ; время термообработки 4 часа и добавке  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , равной 1%. Сопоставление данных полученных расчетным и экспериментальным путем на предсказанном режиме показало, что расхождение между ними не превышает 1,5%. Поверхности откликов при фиксированных координатах представлены на рис. 1, 2 (а, б, в).

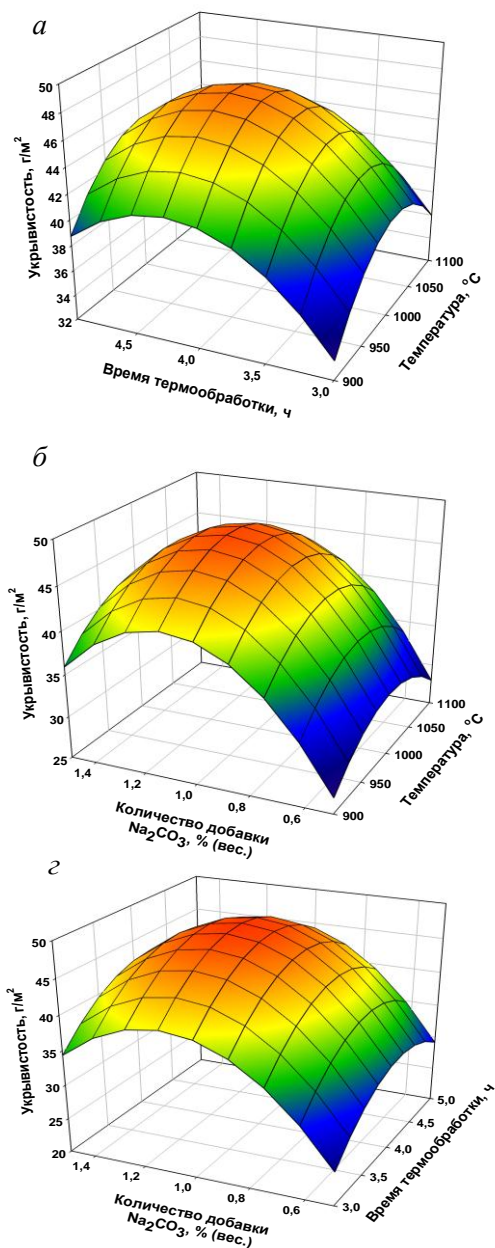


Рис. 1. Поверхности отклика в координатах  $y_1-x_1-x_2-x_3$  ( $y_1$  – укрывистость)

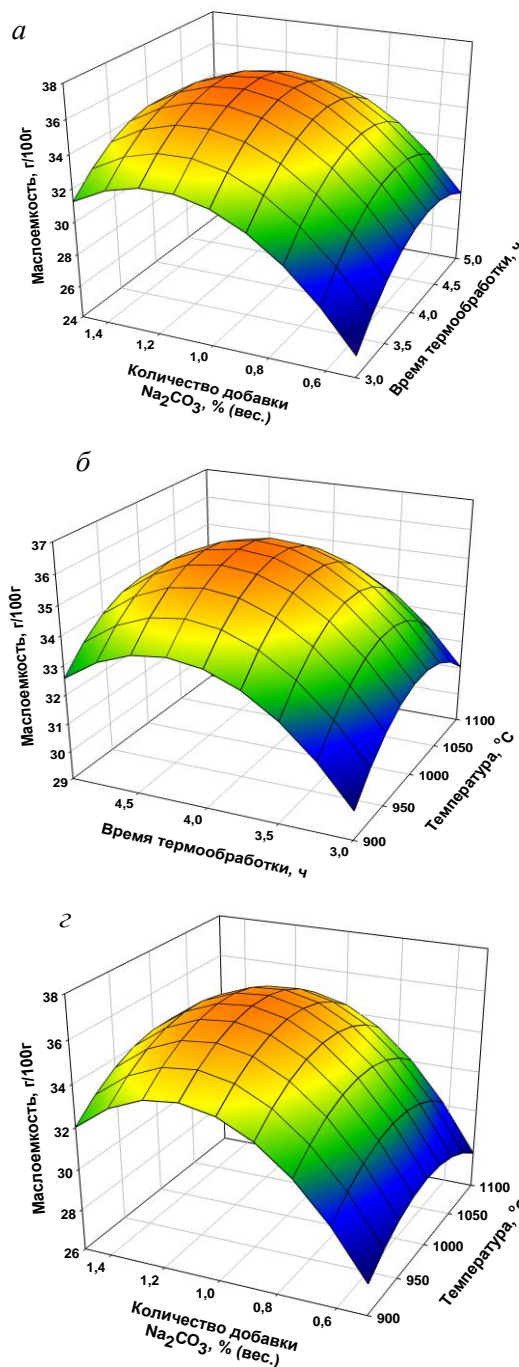
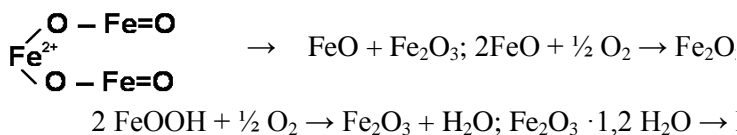


Рис. 2. Поверхности отклика в координатах  $y_2-x_1-x_2-x_3$  ( $y_2$  - маслоемкость)

Механизм образования пигмента-наполнителя на основе ХОЖК можно представить следующим образом:

- термоудар для интенсификации процессов твердофазового взаимодействия за счет активации частиц в ходе полиморфных превращений;
- образование окрашенных оксидов железа:



На рис. 3 показано увеличение общего количества Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и снижение количества FeO в обожженном образце ХОЖК по сравнению с исходным.

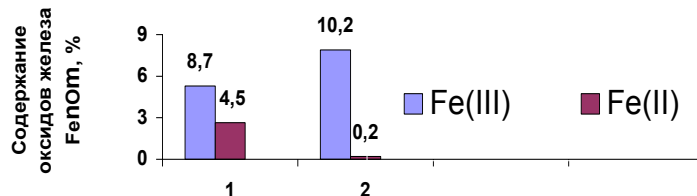
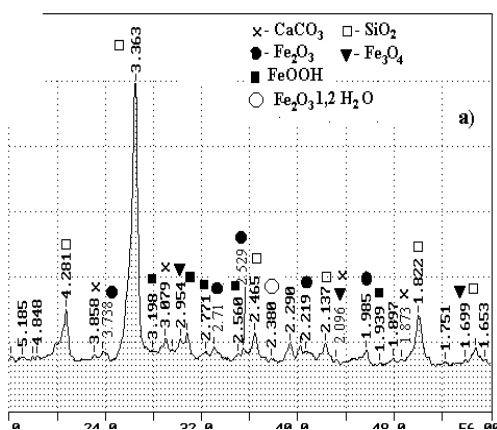


Рис. 3. Содержание Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup>, % в отходах ХОЖК:

1 – исходные отходы ХОЖК; 2 – отходы после термообработки.

Данный механизм процесса подтвержден результатами РФА исходных железистых кварцитов (рис. 4), из которых видно, что в обожженных отходах ХОЖК увеличивается доля Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

а



б

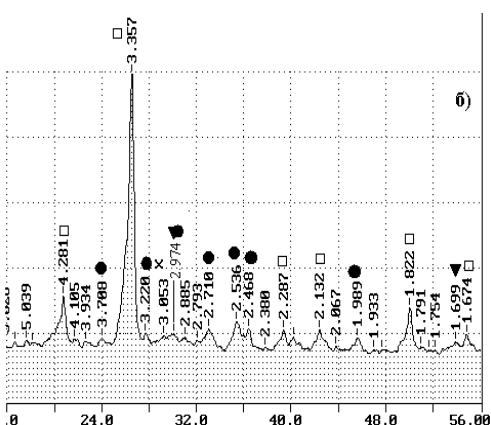


Рис. 4. Рентгенограммы отходов ХОЖК: а – исходные; б – термообработанные при температуре 1000°С

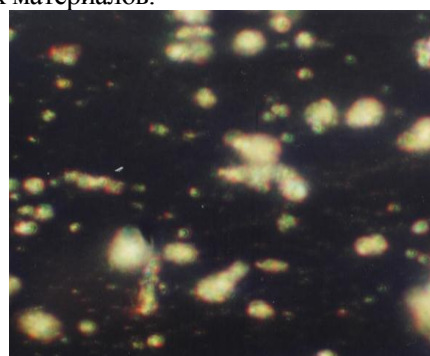
б – термообработанные при температуре 1000°С

Микроскопические исследования полученных чистых пигментов и пигментов с различными добавками представлены на рис. 5 (а, б, в, г). Пигменты, полученные на основе ХОЖК при температуре обжига 1000°С имеют темно-красный цвет рис. 5, б.

На микрофотографии просматриваются обволакивающие зерна кварца, хромофорные группы гетита FeOOH (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O), пленка (ореол).

Как показали экспериментальные данные, для получения пигментов можно использовать различные наполнители, такие как: цитрогипс, дефекат, шлаки, соду без ухудшения их цветовых и других характеристик. При сплавлении ХОЖК с содой (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) рис. 5. в в количестве 1%, получается более интенсивная цветовая окраска, если же добавить до 50 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (рис. 5 з), то получается очень прочная, цветная стекломасса, которую в дальнейшем можно рекомендовать для получения отделочных материалов.

а



б

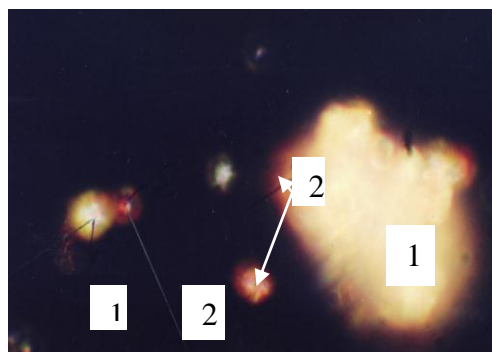


Рис. 5. Отходы хвостов обогащения (а); пигмент на основе ХОЖК при железистых кварцитах ЛГОКа (б) T=1000 °C:

1 – зерно кварца (SiO<sub>2</sub>), 2 – поверхностное соединение кварца и гетита

6



2

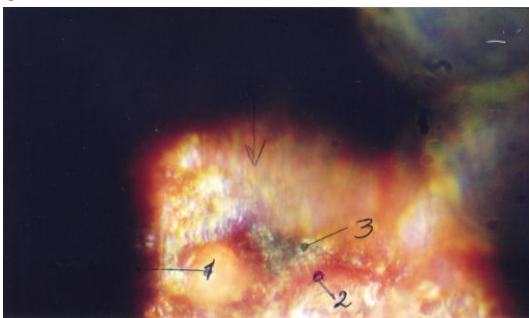


Рисунок 5. Пигмент на основе ХОЖК с добавкой 1%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , температура обжига  $T=1000^\circ\text{C}$  ;  
 (a) 1 – поверхностное соединение гетита;  
 2 – стеклофаза; 3 – остатки включений кварца

Исследования свойств пигментов-наполнителей, проведенные в лаборатории завода по изготовлению красок (ЗАО «КВИЛ») показали, что краска, полученная на основе пигмента – наполнителя из отходов ХОЖК по

предлагаемой технологии, по качеству не уступает масляным краскам, изготавливаемым по традиционной технологии.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. Изд-во 4-е. пер. и доп. Л.: Химия, 1974. С. 656.
2. Ходаков Г.С. Тонкое измельчение строительных материалов. М.: Стройиздат, 1972. 238 с.
3. Свергузова С.В., Тарасова Г.И. Получение пигментов – наполнителей из хвостов обогащения железистых кварцитов// Строительные материалы. – 2005. – №7. – С.13-15.
4. Свергузова С.В., Тарасова Г.И. Пигмент-наполнитель из отходов мокрой сепарации железистых кварцитов// Строительные материалы, 2008. – №6. – С.72 -74.
5. Кочергин А.В., Краснобай Н.Г. Состояние рынка железистых пигментов и пигментированных наполнителей и перспективы использования природного сырья// Лакокрасочные материалы и их применение. – 2003. №1. С.3-14.
6. Лакокрасочные покрытия /Под ред. Х.В. Четфилда. М.: Химия. – 1999. – С.270.
7. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. Изд-во 2-е. М.: Химия. 1985. – С.257