

УДК 667.622.117.22

СВОЙСТВА ПИГМЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ШЛАМОВ

В. Д. КОРДИКОВ⁺, Л. С. ЕЩЕНКО

Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13а, 220630 г. Минск, Беларусь.

Исследован химический, фазовый, дисперсный состав, а также цветовые и технические характеристики пигментов, полученных на основе модифицированных железосодержащих шламов, образующихся при очистке гальванических стоков. Показана возможность применения пигментов на основе шламов в лакокрасочной и бумажной промышленности.

Введение

Цветовая гамма железоксидных пигментов представлена желтым, красным, черным или коричневым цветами. Между цветом и химическим составом имеется следующая зависимость: желтые пигменты – это α -FeOOH, красные – α -Fe₂O₃, черные – Fe₃O₄, коричневые – Fe₂O₃·nH₂O, γ -Fe₂O₃ или смесь желтого (или черного) и красного пигментов.

Железоксидные, как и другие неорганические пигменты, должны быть нерастворимы в воде, органических растворителях, свето-, атмосферо- и термостойкими, обладать высокой интенсивностью цвета, как правило, высокой кроющей способностью (низкой укрывистостью), оптимальной маслосемкостью, а также высокой степенью дисперсности. Эти пигменты могут быть природного происхождения или синтетическими. Все они имеют относительно низкую стоимость и широко применяются во многих отраслях промышленности.

Сырьем для получения синтетических железоксидных пигментов служит металлическое железо или его соли [1]. Известно также [2–4], что и отходы в виде железосодержащих шламов, образующиеся при очистке гальванических стоков, могут быть переработаны на коричневые железоксидные пигменты. Однако, данные о характеристиках полученных таким образом пигментов крайне ограничены.

Постановка задачи

В связи с этим, целью данной работы явилось изучение свойств пигментов, полученных на основе гетеро- и электрокоагуляционных шламов

(ГКШ и ЭКШ), которые образуются при очистке сточных вод гальванического производства.

Получение пигментов осуществляли согласно методике, описанной в работе [4]: исходные шламы модифицировали фосфорной кислотой с последующим старением смеси, ее сушкой, термообработкой при 400 и 700 °С и классификацией.

Методы исследований

Элементный состав пигментов определяли эмиссионным спектральным анализом и методом лазерной масс-спектрологии. Относительные спектры отражения желатиновых накрапок пигментов, приготовленных согласно методике, описанной в работе [5], снимали на спектрофотометре СФ-18 с источником излучения В. Цветовые характеристики рассчитывали, исходя из спектрофотометрических кривых, по способу взвешенных ординат [6]. Дисперсность определяли седиментационным методом. Малярно-технические характеристики (маслосемкость и укрывистость), а также содержание веществ, растворимых в воде, определяли по известным методикам [7–9].

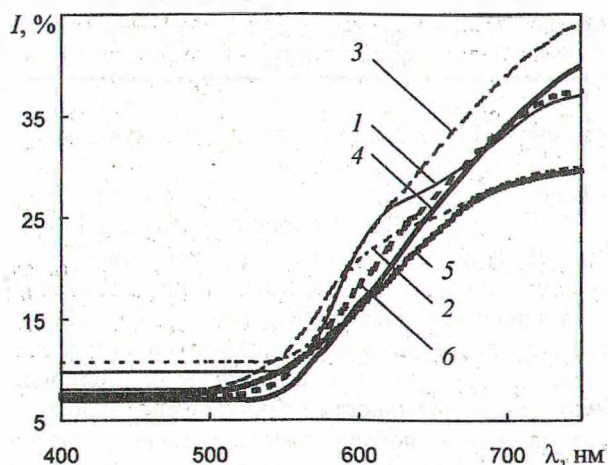
Результаты исследований

Элементный состав исследуемых пигментов представлен в табл. 1, из которого следует, что они состоят из соединений железа, хрома, кальция, меди, цинка и других металлов. Пигменты, полученные на основе ЭКШ, содержат в своем составе меньше железа и больше кальция, чем пигменты на основе ГКШ. В продуктах термообработки шламов при 400 °С содержится CaCO₃ и плохо окристаллизованная фаза – γ -Fe₂O₃. Основной кристаллической фазой образцов, полученных

⁺ Автор, с которым следует вести переписку.

Таблица 1. Химический состав пигментов

Пигмент	Содержание элементов, мас. %										
	Fe	Cr	Ca	Zn	Cu	Al	Ni	Mg	Mn	Si	P
На основе ГКШ	75,1	3,8	2,1	1,8	1,5	1,3	0,8	0,7	0,4	0,1	12,4
На основе ЭКШ	63,7	3,4	14,6	0,9	3,7	0,4	0,6	1,6	-	0,5	10,6



Спектры отражения известных железоксидных пигментов и пигментов, полученных на основе гетеро- и электрокоагуляционного шлама

при 700 °С, является α - Fe_2O_3 .

Основную информацию о цвете пигмента дают его спектрофотометрические характеристики в видимой области спектра. На рисунке изображены спектры отражения известных и исследуемых пигментов; их цветовые характеристики представлены в табл. 2. Пигменты, полученные при 400 °С, независимо от типа шлама имеют темно-коричневый цвет, при этом для образцов, полученных на основе ЭКШ, характерна меньшая яркость и большая чис-

тота цвета по сравнению с пигментами на основе ГКШ. Эта зависимость справедлива и для пигментов, полученных при 700 °С, имеющих коричнево-красноватый цвет с красноватым оттенком.

По яркости и чистоте цвета, а также по значению доминирующей длины волны, исследуемые пигменты близки к природным железоксидным пигментам – сиене жженой, железному сурику и мумии, а также к синтетическому красному железоксидному пигменту (табл. 2), при этом образцы, полученные на основе ГКШ, ближе к железному сурику и сиене жженой, а на основе ЭКШ – к мумии.

Как показано в табл. 2, укрывистость исследуемых образцов низкая, что характерно практически для всех железоксидных пигментов. Однако она выше для пигментов, полученных на основе ЭКШ, чем на основе ГКШ, поскольку пигменты на основе ЭКШ содержат в своем составе меньше соединений железа и больше соединений кальция (табл. 1). Укрывистость пигментов, полученных при 400 и 700 °С, существенно отличается, что обусловлено их разным фазовым и дисперсным составом при указанных температурах.

Известно [1], что оптимальное значение маслосъемности железоксидных пигментов, применяемых в лакокрасочной промышленности, составляет 30–50 г/100 г пигмента. Высокая маслосъемность (свыше 70 г/100 г пигмента) характерна для некоторых природных железоксидных пигментов, таких, например, как марс коричневый и умбра. Для получения пигментированных лакокрасочных материалов большая маслосъемность нежелательна, поскольку затрудняет диспергирование пигмента в пленкообразующем. При низкой маслосъемности, обусловленной гидрофильностью пигмента, получаемые пигментированные лакокрасочные материалы нестойки при хранении и расслаиваются.

Таблица 2. Характеристики полученных и известных железоксидных пигментов

Пигмент	Условия получения		Технические характеристики				Цветовые характеристики		
	Мольное соотношение $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3$ при модифицировании, моль	Температура термообработки, °С	Содержание железа в пересчете на Fe_2O_3 , %	Укрывистость, г/м ²	Маслосъемность, г/100 г	Содержание вещества, растворимых в воде, %	Яркость цвета, %	Чистота цвета, %	Доминирующая длина волны, нм
на основе гетерокоагуляционного шлама									
Темно-коричневый	0,3	400	65	13	85	1,0	15,2	47	596
Красно-коричневый	0,3	700	67	8	59	0,8	13,0	43	598
на основе электрокоагуляционного шлама									
Темно-коричневый	0,3	400	53	25	67	1,2	7,7	53	595
Красно-коричневый	0,3	700	54	15	35	1,0	10,7	52	598
известные железоксидные пигменты*									
Красный железоксидный	-	-	95–98	4–8	20–50	≥1,0	10–13	42–53	597–603
Железный сурик	-	-	62–87	10–20	14–21	≥1,0	10–16	32–40	597–604
Мумия	-	-	20–70	15–35	14–33	≥1,0	7–12	54–72	592–598
Сиена жженоя	-	-	35–72	10–25	35–60	≥1,0	7–13	22–40	596–597

Примечание. * – характеристики приводятся согласно литературным данным [1, 11, 12]

Маслоемкость исследуемых пигментов существенно зависит от температуры их получения (табл. 2). С увеличением температуры термообработки образцов их маслоемкость резко уменьшается, что, по всей видимости, связано с уменьшением удельной поверхности [1]. Более близкое значение маслоемкости к оптимальной имеют пигменты, полученные на основе ГКШ и ЭКШ при 700 °С, их маслоемкость составляет 59 и 35 г/100 г пигмента, соответственно.

Как показали исследования (табл. 2) содержание веществ, растворимых в воде, в пигментах на основе модифицированных шламов, в большинстве случаев, не превышает 1,0% (табл. 2), что соответствует требованиям к железооксидным пигментам.

Одной из важнейших характеристик пигментов является их дисперсность. Исследуемые образцы отличаются высокой степенью дисперсности и содержат от 72 до 93% частиц с размерами от 0 до 5 мкм. Средний размер частиц для всех исследуемых образцов составляет 2,6–4,4 мкм. Крупность основной массы частиц природных пигментов, используемых в лакокрасочной промышленности для получения эмалей общего назначения, составляет 5–10 мкм [10], т. е. по степени дисперсности полученные пигменты превосходят природные.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что на основе модифицированных шламов, образующихся при гетеро- и электрокоагуляционной очистке сточных вод, могут быть получены коричневые пигменты с цветовыми и малярно-техническими характеристиками, близкими к аналогичным для природных железооксидных пигментов, что предопределяет их применение в лакокрасочной, бумажной, строительной, резинотехнической и других отраслях промышленности. Производство пигментов из местного дешевого сырья особенно актуально для Беларуси, где данные технические материалы не производятся, а импортируются из России, Украины, Германии и ряда других стран.

Для подтверждения практической значимости пигментов, полученных на основе модифицированных шламов, исследовалась возможность их применения в производстве лакокрасочных материалов и бумаги.

На Могилевском химкомбинате «Заря» были получены опытные образцы масляной краски МА-15 с использованием красно-коричневого пигмента, изготовленного на основе ЭКШ, взамен железного сурика. В результате исследований было установлено, что полученные образцы краски полностью соответствуют ГОСТ 10503-71, и замена железного сурика на пигмент красно-коричневый в рецептуре краски МА-15 не влияет на ее качество.

Для получения цветной бумаги в условиях заводской лаборатории Добрушской бумажной фабрики «Герой труда» использовались пигменты

Таблица 3. Показатели опытных образцов бумаги

Пигмент	Расход пигмента, кг/т	Разрушающее усилие, МПа	Зольность, %	Цвет бумаги
—	—	0,46	7,7	серый
Темно-коричневый	100	0,56	9,5	светло-коричневый
	150	0,51	11,7	
	200	0,48	13,2	
Красно-коричневый	100	0,498	8,2	бледно-сиреневый
	150	0,502	8,9	
	200	0,418	13,3	

на основе ГКШ. Их вводили в бумажную массу в количестве 100–200 кг/т при следующем расходе компонентов, кг/т: мел – 15,9; сульфат алюминия – 36,3; каолин – 52,0. Основные показатели опытных образцов бумаги представлены в табл. 3, из которой следует, что по сравнению с контрольным вариантом добавление пигмента способствует возрастанию разрушающего усилия бумаги и ее зольности. Увеличение прочности при одновременном росте зольности позволяет предположить, что пигменты, добавленные в бумажную массу, влияют на удержание мелкого волокна и за счет этого наблюдается возрастание межволоконных связей в бумаге, поскольку, как правило, приросту зольности соответствует потеря прочности бумаги.

Заключение

Пигменты, полученные на основе модифицированных шламов, являются многокомпонентными материалами, в которых основную роль хромофора выполняет железо. Цветовые, малярно-технические и физико-технические характеристики пигментов зависят от температуры обработки модифицированных шламов и находятся на уровне характеристик известных природных железооксидных пигментов (железного сурика, мумии, сиены жженой).

Литература

- Беленький Б. Ф., Рискин И. В. Химия и технология пигментов. Ленинград: Химия (1974)
- Макаров В. М., Якунина Г. В., Гайдученя Г. М., Гершликович И. Л. Железооксидные пигменты из отходов гальванического производства // Лакокрасочные материалы и их применение (1988), № 1, 69–70
- Ещенко Л. С., Кордилов В. Д. Пигменты и пигменты-наполнители из железосодержащих отходов // Труды междунар. науч.-техн. конф. «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе». Минск (1997), 119–123
- Кордилов В. Д., Ещенко Л. С. Получение железосодержащих пигментов на основе модифицированных шламов // Тез. 3-й науч.-техн. конф. «Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии». Гродно (1998), 84–85
- ГОСТ 16873-92. Пигменты и наполнители неорганические. Методы определения цвета и белизны
- Гуревич М. М., Ицко Э. Ф., Середенко М. М. Оптические свойства лакокрасочных покрытий. Ленинград: Химия (1984)
- ГОСТ 21119.8-75, раздел 1. Красители органические и пигменты неорганические. Методы определения маслоемкости
- ГОСТ 8784-75. Материалы лакокрасочные. Методы оп-

- ределения укрывистости
- ГОСТ 21119.2-75, раздел 1. Общие методы испытаний пигментов и наполнителей. Методы определения веществ, растворимых в воде
 - Горловский И. А., Козулин Н. А. Оборудование заводов лакокрасочной промышленности. Ленинград: Химия (1980)

- Ермилов П. И., Индейкин Е. А., Толмачев И. А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. Ленинград: Химия (1987)
- Пигменты для художественных красок. Каталог. Ч.2. Черкассы (1984)

Kordikov V. D., Eshchenko L. S.
Properties of pigments obtained from iron-containing slimes.

Chemical, phase and dispersion composition as well as dyeing and engineering characteristics of pigments received from modified iron-containing galvanic slimes have been investigated. The possibility of the pigments application in varnish-and-paint and paper industries is shown.

Поступила в редакцию 03.05.99.

© В. Д. Кордилов, Л. С. Ещенко, 2000.