

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **21408**

(13) **С1**

(46) **2017.10.30**

(51) МПК

C 09C 1/24 (2006.01)

(54)

ПИГМЕНТ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(21) Номер заявки: а 20131144

(22) 2013.10.03

(43) 2015.06.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Ещенко Людмила Семеновна; Малицкая Людмила Юлиановна; Жук Галина Михайловна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) RU 2055086 C1, 1996.

ЕЩЕНКО Л.С. и др. ЖПХ. - 2000. - Т. 73. - Вып. 4. - С. 555-559.

ВУ 3949 C1, 2001.

UA 60292 C2, 2003.

RU 2118973 C1, 1998.

SU 1666496 A1, 1991.

(57)

1. Способ получения пигмента, при котором из сырьевой смеси, представляющей собой осадки сточных вод гальванических производств хромирования и никелирования и отработанные медьсодержащие растворы травления печатных плат, готовят 10 %-ную водную суспензию, которую обрабатывают жидким стеклом, взятым в количестве $1,0 \pm 0,2$ % от массы сухой смеси, выдерживают в течение 1,5-2,0 ч, фильтруют, высушивают и термообработывают при 570-650 °С.

2. Пигмент, полученный способом по п. 1 и содержащий Fe_2O_3 , CuO , Cr_2O_3 , NiO , ZnO , CaO и SiO при молярном соотношении $Fe_2O_3: \sum(CuO + NiO + Cr_2O_3)$, равном 1:(0,4-1,0), и молярном соотношении $Fe_2O_3:CaO$, равном 1: (0,2-0,5).

Изобретение относится к неорганическим пигментам и способам их получения, которые могут быть использованы для окраски пластмасс, резины, бумаги, декорирования строительных и лакокрасочных материалов.

В связи с удорожанием пигментов из чистых сырьевых материалов с истощением природных ресурсов большое значение имеет получение пигментов из отходов производства. Известны пигменты, полученные из отходов металлургических производств, образующихся в виде осадков при различных способах очистки сточных вод гальванических производств. Так, известен [1] железоксидный пигмент, полученный на основе продуктов регенерации отработанных солянокислых травильных растворов, состава, мас. %: Fe_2O_3 - 96,0-99,2; Cl - 0,14-0,18; SO_4 - 0,10-0,20; Al - 0,08-0,20; Si - 0,08-0,50; Cr - 0,02-0,03; Ni - 0,03-0,05; Na - 0,04-0,22; Mg - 0,02-0,03; Ca - 0,04-0,06; Mn - 0,10-0,35; Cu - 0,04-0,07. Согласно [1], пигмент темно-вишневого цвета с гаммой оттенков и соответствует физико-техническим показателям для лакокрасочной промышленности. Недостатком данного пигмента является то, что продукт регенерации отработанных солянокислых травильных растворов содержит железо различной степени окисления, что не позволяет получать пигмент устойчивого цвета.

ВУ 21408 С1 2017.10.30

ВУ 21408 С1 2017.10.30

Известен [2] высокостойкий неорганический пигмент и способ его получения, согласно которому осадки электрохимической очистки сточных вод гальванического производства, содержащие в пересчете на оксиды в сухом продукте, мас. %: оксиды железа 75,0-97,3; оксид никеля (II) 0,55-9,3; оксид хрома (III) 0,13-13; оксид кальция 0,01-2,49; оксид цинка 0,01-2,0; оксид кадмия 0,01-0,2 и продукты реагентного осаждения сточных вод гидроксидом кальция, содержащие в пересчете на оксиды в сухом продукте, мас. %: оксиды железа 15-22; оксид хрома(III) 1,5-12,0; оксид никеля (II) 0,01-2; оксид алюминия 0,5-15,2; оксид кремния 0,02-8; оксид кальция 28,5-64; оксид меди 0,5-14; оксид цинка 1-5,6; оксид кадмия 0,01-0,5 оксид свинца 0,01-4; оксид магния 2-7,25, смешивают в массовом соотношении 25-50: 70,5-49,5, добавляют восстановитель - мелкодисперсное железо или алюминий в количестве 0,5-4,5 мас. % и тщательно перемешивают, сушат при 80-110 °С до остаточной влажности 20-30 мас. % и прокаливают при 600-800 °С в течение 30-120 мин с последующим измельчением полученных пигментов до размера частиц не более 10 мкм. Изобретение позволяет использовать гальваношламы для получения высокостойких пигментов коричневого цвета с минимальным содержанием водорастворимых хроматов. К недостаткам данного пигмента и способа его получения можно отнести:

- 1) сложность процесса переработки, связанную с гомогенизацией смеси пастообразных шламов различных типов и, кроме того, с мелкодисперсным железом или алюминием;
- 2) высокое содержание соединений кальция в продуктах реагентной очистки сточных вод (28,5-64 мас. %), что снижает интенсивность окраски получаемого пигмента;
- 3) необходимость использования восстановителей в виде мелкодисперсного железа или алюминия.

Известен способ получения коричневого пигмента [3] путем смешения железосодержащих отходов с фосфорсодержащим реагентом, в котором в качестве железосодержащих отходов используют шламы гетеро- или электрокоагуляционной очистки сточных вод, содержащие не менее 60 % Fe_2O_3 , в качестве фосфорсодержащего реагента - 80 %-ную фосфорную кислоту, смешение осуществляют при молярном соотношении $Fe_2O_3: P_2O_5$, равном 1,0:(0,2-0,3), смесь сушат, после чего при 400-700 °С ведут термообработку. Изобретение позволяет получать пигмент насыщенного коричневого цвета, оттенки которого определяются температурой термообработки с содержанием водорастворимых веществ не более 1,4 мас. %. К недостаткам данного способа можно отнести ограничения по использованию исходного сырьевого материала, которым могут быть шламы гетеро- или электрокоагуляционные, содержащие не менее 60 мас. % Fe_2O_3 .

Наиболее близким к заявляемому пигменту и способу его получения по технической сущности и достигаемому результату является изобретение [4], сущность которого заключается в следующем: гальваношлам хромирования и никелирования, содержащий в мас. %: гидроксид меди 1-3; гидроксид цинка 0,5-1,0; гидроксид никеля (II) 0,5-5,0; гидроксид кальция 4,0-9,0; гидроксид алюминия 1,0-1,5; гидроксид железа (III) 2,0-5,04 гидроксид кремния 0,1-1,0; гидроксид хрома (III) 0,4-1,0; СГ 0,5-1,0; SO_4^{2-} 0,1-0,7; H_2O - остальное, промывают технической водой до остаточного содержания хлоридов не более 0,5 мас. %, сушат и термообработывают при 420-450 °С 2-3 ч, измельчают до размера частиц не более 20 мкм. Получают пигмент состава, мас. %: оксид меди 5,0-15; оксид цинка 3,0-8; оксид никеля (III) 3,0-8; оксид кальция 24-40; оксид алюминия 4,0-9,0; оксиды железа 13,0-31; оксид кремния 0,1-4,0; оксид хрома (III) 2,0-9,0; СГ 0,01-0,2; SO_4^{2-} 0,1-0,8; H_2O - остальное. Способ получения пигмента, включающий стадию промывки гальваношлама водой, позволяет снизить содержание водорастворимых веществ и получить пигмент с различной цветовой гаммой, укрывистостью - 9,0-12,0 г/м², маслоскостью - 21-34 г/100г пигмента. Цвет получаемых пигментов изменяется от серого до зеленого с грязно-серым оттенком.

К недостаткам пигмента и его способа получения можно отнести:

нестабильность цвета пигмента (серый, зеленоватый), наличие грязно-серого оттенка, обусловленного высоким содержанием соединений кальция, низким содержанием хромо-

форсодержащих соединений, в частности, железа, меди, что ограничивает его применение как пигмента с декоративными функциями;

термообработка при 400-450 °С обуславливает протеканием процессов, связанных с удалением адсорбированной H₂O, образующей прочные водородные связи с ОН-группами и химически связанной H₂O в виде ОН-групп, координированных катионами металлов. Однако при указанных температурах не происходит образование и формирование хорошо сформированных кристаллических хромофорсодержащих соединений, в частности оксидов железа, шпинелей, что является следствием неустойчивости пигментных свойств, а именно цветовой гаммы, чистоты и яркости цвета.

Задачей настоящего изобретения является разработка способа получения и состава пигмента, характеризующегося устойчивым цветом, в частности насыщенным коричневым и малярно-техническими характеристиками на уровне известных железосодержащих пигментов.

Поставленная задача достигается тем, что разработан способ получения пигмента, при котором из сырьевой смеси, представляющей собой осадки сточных вод гальванических производств хромирования и никелирования и отработанные медьсодержащие растворы травления печатных плат, готовят 10 %-ную водную суспензию, которую обрабатывают жидким стеклом, взятым в количестве $1,0 \pm 0,2$ % от массы сухой смеси, выдерживают в течение 1,5-2,0 ч, фильтруют, высушивают и термообработывают при 570-650 °С. Пигмент, полученный данным способом, содержит Fe₂O₃, CuO, Cr₂O₃, NiO, ZnO, CaO и SiO₂ при молярном соотношении Fe₂O₃: Σ CaO + NiO + Cr₂O₃, равном 1:(0,4-1,0), и молярном соотношении Fe₂O₃: CaO, равном 1:(0,2-0,5).

Изобретение позволяет перерабатывать отходы гальванических производств и получать пигмент, сравнимый по свойствам с известными природными и синтетическими железосодержащими пигментами. Количественное соотношение хромофоропределяющих компонентов в сырьевой смеси, расход жидкого стекла и режим термообработки установлены экспериментально и являются оптимальными.

В качестве сырья используются осадки, образующиеся при очистке сточных вод гальванических производств хромирования, никелирования и нейтрализации отработанных медьсодержащих растворов травления печатных плат, которые, исходя из их химического состава, смешивают до достижения молярных соотношений в смеси в пересчете на оксиды Fe₂O₃: Σ CuO + NiO + Cr₂O₃, равном 1:0,4-1,0; Fe₂O₃: CaO, равном 1:0,2-0,5. Данные молярные соотношения соединений металлов предопределяют образование при температуре термообработки 570-650 °С, CaCO₃ и магнетита, являющегося шпинелью, что придает пигменту насыщенный коричневый цвет.

Способ получения пигмента включает стадию отмывки, которая заключается в приготовлении 10 %-ной суспензии сырьевого материала и обработку его жидким стеклом (модуль 2,9) в количестве $1,0 \pm 0,2$ мас. % от массы абсолютно сухого шлама. Жидкое стекло, обладающее разжижающим, диспергирующим и пептизирующим действием, повышает степень отмывки частиц шлама от адсорбированных на поверхности частиц растворимых веществ, содержащихся в сточных водах, и приводит к существенному изменению размера частиц, увеличивая дисперсность получаемого пигмента. Данный факт подтверждается результатами, полученными при анализе распределения частиц по размерам. Размер частиц в исходном шламе находится в интервале 10-100 мкм, а в обработанном жидким стеклом - в интервале 5-50 мкм, при этом преобладают частицы с размером 2540 мкм.

Следовательно, пигмент, полученный по предлагаемому способу, характеризуется узким распределением частиц по размерам, что положительно сказывается на его пигментных свойствах. Содержание водорастворимых веществ, в том числе хлорид-, сульфат-ионов, не превышает 0,5-0,8 мас. %. Режим термообработки осадка в интервале температур 570-650 °С после его отделения от жидкой фазы и сушки позволяет получать кристаллические высокодисперсные железосодержащие продукты (шпинели), имеющие насыщенный

ВУ 21408 С1 2017.10.30

коричневый цвет и отвечающие требованиям, предъявляемым к пигментам. Присутствие CaCO_3 в пигменте увеличивает его светостойкость и снижает внутренние напряжения в покрытиях.

Отличительные признаки изобретения.

1. Состав пигмента. При молярном соотношении Fe_2O_3 : $\Sigma\text{CuO} + \text{NiO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 < 2,5$ и Fe_2O_3 : $\text{CaO} < 5,0$ пигмент имеет рыжевато-грязные оттенки, при увеличении соотношения Fe_2O_3 : $\Sigma\text{CuO} + \text{NiO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 < 1$ и Fe_2O_3 : $\text{CaO} < 2,0$ образуются твердые спеки ферритных продуктов, при увеличении $\text{CaO} > 0,5$ по отношению к Fe_2O_3 наблюдается снижение чистоты и яркости цвета, что ухудшает цветовые и технические характеристики пигмента.

2. Состав сырьевой смеси. Сырьевая смесь содержит соединения железа, меди, хрома, никеля, цинка, кальция, кремния в которой в пересчете на 1 моль Fe_2O_3 приходится оксидов, моль: меди - 0,74-0,76; никеля - 0,02-0,17; хрома - 0,03-0,05; цинка - 0,17-0,30, кальция - 0,20-0,50, кремния - 0,04-0,06. Суммарная мольная доля оксидов металлов по отношению к мольной доле оксида железа составляет 1,30-1,84.

3. Отмывка от водорастворимых соединений осуществляется одновременно с диспергированием и пептизацией осадка (гальваношламов). Для этого смесь гальваношламов разбавляется водой до 10 %-ной суспензии, куда вводится жидкое стекло в количестве $1,0 \pm 0,2$ мас. % от массы абсолютно сухого шлама. Присутствие жидкого стекла в суспензии шлама оказывает диспергирующее и пептизирующее действия на осадок, что увеличивает степень отмывки шлама от хлор, сульфатсодержащих соединений до остаточного содержания не более 0,5-0,8 мас. % и дисперсность продуктов его термообработки. Суспензию разделяют на твердую и жидкую фазы методом фильтрования.

4. Температурный режим термообработки. Термообработка высушенного осадка шламовой суспензии осуществляется в интервале температур 570-650 °С. При температуре ниже 570 °С продукт является рентгеноаморфным и характеризуется наличием грязных оттенков коричневого цвета, при повышении температуры свыше 650 °С происходит разложение CaCO_3 до образования CaO и ферритов кальция, что влияет на цветовые и малярнотехнические характеристики пигментных материалов.

Пример 1.

Гальваношламы, образующиеся при очистке сточных вод гальванических производств хромирования, никелирования смешивают с осадком, образующимся при нейтрализации отработанных медьсодержащих растворов травления печатных плат. Приготовленную смесь шламов, содержащую в своем составе мас. %: оксид железа - 15,0; оксид меди - 3,6; оксид никеля - 0,1; оксид хрома - 0,3, при молярном соотношении Fe_2O_3 : $\Sigma\text{CuO} + \text{NiO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = 1: 0,5$ и Fe_2O_3 : $\text{CaO} = 1:0,3$ разбавляют водой до 10 %-ной концентрации, вводят $1,0 \pm 0,2$ мас. % от массы сухого шлама жидкое стекло (модуль 2,9) и тщательно перемешивают в течение 2 ч. По истечении времени содержимое фильтруют и осадок высушивают при температуре 100 °С до постоянной массы, а затем подвергают термообработке при температуре 600 °С в течение 1,5 ч с последующим измельчением и просеиванием полученного продукта через сито с размером сетки 0,063. Результаты исследования химического состава и свойств пигмента представлены в таблице.

Пример 2.

Гальваношламы, образующиеся при очистке сточных вод гальванических производств хромирования, никелирования, смешивают с осадком, образующимся при нейтрализации отработанных медьсодержащих растворов травления печатных плат. Приготовленную смесь шламов, содержащую в своем составе, мас. %: оксид железа - 13,0; оксид меди - 5,0; оксид никеля - 1,2; оксид хрома - 0,8, при молярном соотношении Fe_2O_3 : $\Sigma\text{CuO} + \text{NiO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = 1: 1,0$ и Fe_2O_3 : $\text{CaO} = 1:0,2$ разбавляют водой до 10 %-ной концентрации, вводят $1,0 \pm 0,2$ мас. % от массы сухого шлама жидкое стекло (модуль 2,9) и тщательно перемешивают в течение 2 ч. По истечении времени содержимое фильтруют и высушивают при температуре 100 °С до постоянного веса, а затем подвергают термообра-

BY 21408 C1 2017.10.30

ботке при температуре 650 °С в течение 1,5 ч с последующим измельчением и просеиванием полученного продукта через сито с размером сетки 0,063. Аналогичным образом приготовлены и другие образцы при условиях, представленных в таблице. Результаты определения состава, свойств экспериментальных образцов пигментов показаны в таблице.

Согласно заявленному способу и режиму получения пигмента следует, что высокодисперсный пигмент имеет стойкий коричневый цвет, в котором размер частиц от 5 до 20 мкм составляет 65 %, содержание водорастворимых веществ - не более 0,8 мас. %, укрывистость - 9,0-11,0 г/м² и маслосъемность - 23,0-30,0 г/100 г пигмента.

Преимущества изобретения:

1. Получение высокодисперсного пигмента с устойчивым насыщенным коричневым цветом и характеристиками, соответствующими требованиям к пигментным материалам. Наличие в составе пигмента карбоната кальция, повышающего чистоту и яркость цвета.

2. Утилизация шламов, образующихся при очистке сточных вод в производстве печатных плат.

3. Использование жидкого стекла, способствующего увеличению степени отмытки шлама от хлор-, сульфат-ионов до остаточного содержания не более 0,5-0,8 мас. % и дисперсности получаемых пигментов.

Область применения: предприятия лакокрасочной, резинотехнической, строительной промышленности.

Условия получения и свойства пигмента

№ примера	Молярное соотношение Fe ₂ O ₃ : ΣCuO+NiO+Cr ₂ O ₃	Молярное соотношение Fe ₂ O ₃ :CaO	Температура термообработки, °С	Свойства пигмента			Цвет
				Укрывистость, г/м ²	Маслосъемность, г/100 г пигмента	Содержание водорастворимых веществ, %	
1	1:0,4	1:0,3	600	13,6	30,0	0,85	коричневый
2	1:0,4	1:0,3	600	11,3	25,0	0,98	коричневый
3	1:0,7	1:0,3	600	10,2	23,5	0,89	коричневый
4	1:1,0	1:0,2	600	13,0	22,7	1,12	коричневый
5	1:0,7	1:0,2	600	12,1	23,0	0,94	коричневый
6	1:0,7	1:0,5	600	11,2	20,5	1,13	коричневый
7	1:0,7	1:0,5	600	9,2	22,9	1,05	коричневый
8	1:1,0	1:0,5	600	8,9	25,1	1,18	коричневый
9	1:0,4	1:0,5	600	9,3	23,1	0,86	коричневый
10	1:0,7	1:0,5	600	9,7	22,0	0,99	коричневый
11	1:0,7	1:0,3	550	16,8	28,9	0,92	грязно-коричневый
12	1:1,0	1:0,5	550	15,6	28,4	0,93	грязно-коричневый
13	1:0,7	1:0,3	650	12,0	24,3	0,97	коричневый
14	1:1,0	1:0,5	650	10,2	24,0	1,08	коричневый
15	1:0,4	1:0,3	650	14,1	29,1	1,00	коричневый
16	1:0,7	1:0,3	700	15,3	36,5	1,14	черно-коричневый

ВУ 21408 С1 2017.10.30

Источники информации:

1. А.с. СССР 1666496 А1, МК С 09С 1/00, 1991.
2. Патент RU 2118973, МПК⁶ С 09С 001/00 С 001/02 С 09С 001/24, 1998.
3. Патент ВУ 3949, МПК⁷ С 09С 1/24, 2001.
4. Патент RU 2055086, МПК⁶ С 09С 1/00, 1/28, С 04В 33/14, 1996.
5. Ещенко Л.С., Кордигов В.Д. Исследование условий переработки железосодержащих шламов на коричневые пигменты // ЖХП. - 2000. - Т. 73. - Вып. 4. - С. 555-559.