

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ

А.П. Платонов, А.А. Трутнёв, С.Г. Ковчур

Цель работы – изготовление неорганических строительных пигментов на основе железосодержащих отходов теплоэлектроцентралей и исследование их свойств, в том числе, фиксации на пористых материалах.

Объектом исследования являлись железосодержащие неорганические отходы теплоэлектроцентралей (ТЭЦ) № 3, № 4 г. Минска и ТЭЦ № 5 Минской области.

В таблице 1 приведены данные об объёмах образования железосодержащих отходов на перечисленных ТЭЦ. Данные предоставлены республиканским научно-исследовательским унитарным предприятием «БелНИЦ «Экология».

Таблица 1 – Объёмы образования железосодержащих отходов на ТЭЦ г. Минска

Предприятие	Наименование отходов	Код	Класс опасности отходов	Объём образования, тонн/год
Минская теплоэлектроцентраль № 3 РУП «Минскэнерго»	Шлам химводоочистки	9410900	4	2100 – 2200
Минская теплоэлектроцентраль № 4 РУП «Минскэнерго»	Шлам химводоочистки	9410900	4	580 – 600
Минская теплоэлектроцентраль № 5 РУП «Минскэнерго»	Железосодержащая пыль	3510100	4	0,1 – 0,2
Минская теплоэлектроцентраль № 5 РУП «Минскэнерго»	Шлам химводоочистки	9410900	4	30 – 40
Минская теплоэлектроцентраль № 5 РУП «Минскэнерго»	Шлам осветления	9430100	4	800 – 900

В таблице 2 приведён химический состав неорганических отходов ТЭЦ.

Таблица 2 – Химический состав неорганических отходов ТЭЦ

Предприятие	Наименование отходов	Содержание $CaCO_3$ в весовых процентах	Содержание $Mg(OH)_2$ в весовых процентах	Содержание $Fe(OH)_3$ в весовых процентах
Минская теплоэнерго-центральный № 3 РУП «Минск-энерго»	Шлам химводоочистки	75 – 77	15 – 16	10 – 11
Минская теплоэнерго-центральный № 4 РУП «Минск-энерго»	Шлам химводоочистки	70 – 73	14 – 15	12 – 16

В промышленности строительных материалов применяются следующие железосодержащие пигменты:

1. Железный сурик – природный неорганический пигмент красно-коричневого цвета, состоящий из оксида железа (III), не менее 70 %, с примесью глинистых материалов и кварца. Маслоёмкость пигмента 15 – 25 г на 100 г пигмента; укрывистость 20 г/м². Железный сурик – прочный пигмент, обладающий высокой красящей способностью, светостойкостью и химической устойчивостью [1].

2. Сухая охра – природный пигмент, состоящий из глинистых минералов, окрашенных гидратированными оксидами железа (11 – 18 %). Охра – одна из самых прочных, свето- и щёлочестойких неорганических красок. Маслоёмкость 40 г связующего на 100 г пигмента. Охра не обладает высокой красящей способностью.

3. Жёлтый железоксидный пигмент – синтетический неорганический пигмент, представляющий собой моногидрат оксида железа (III). Содержание соединений железа в пересчёте на Fe_2O_3 не менее 84 – 86 %, маслоёмкость 30 – 70 г связующего на 100 г пигмента, укрывистость 15 – 20 г/м².

4. Природная сухая мумия – неорганический пигмент коричневого цвета, окрашенный оксидами железа. Укрывистость не более 25 г/м², маслоёмкость 12 – 20 г связующего на 100 г пигмента. Пигмент устойчив к действию щёлочей и извести.

Высушенные железосодержащие отходы ТЭЦ по качественным показателям соответствуют строительному пигменту типа «охра» с содержанием оксида железа (III) 28 – 30 %; прокалённые отходы по качественным показателям соответствуют железному сурику (содержание оксида трёхвалентного железа изменялось в пределах 78 – 84 %) [2].

В лабораторных условиях изготовлены экспериментальные партии пигментов на основе неорганических отходов теплоэлектроцентралей. Технология получения пигментов заключается в следующем. Неорганические железосодержащие отходы с влажностью 5 – 6 % загружались в фарфоровые ёмкости и прокаливались в электропечи при температуре 800 °С в течение 1 часа. Температурный режим прокаливания выбран с учётом того, что большинство солей кальция, магния, железа разлагаются при 350 – 800 °С. После прокаливания отходы измельчались в шаровой мельнице в течение 40 минут до степени дисперсности 140 – 145 мкм. В таблице 3 приведены качественные показатели железосодержащих отходов.

Таблица 3 – Качественные показатели железосодержащих отходов

Наименование показателя	Значение показателя	
	Непрокалённые отходы	Прокалённые отходы
Внешний вид	Тонкодисперсный порошок оранжевого цвета	Тонкодисперсный порошок тёмно-красного цвета
Степень дисперсности, мкм	150 – 160	140 – 145
Содержание оксида трёхвалентного железа, %	20 – 22	80 – 84
Укрывистость, г/м ²	60 – 70	15 – 20
Потери при прокаливании, %	–	22 – 25

Из данных таблицы 3 следует, что прокалённые отходы по качественным показателям соответствуют высококачественным строительным пигментам типа «железный сурик».

При подборе пигментов для красок и эмалей учитывают их химический состав и следующие показатели: цвет, красящую способность, укрывистость, дисперсность, маслоёмкость, свето- и атмосферостойкость. Атмосферостойкость строительных пигментов во многом определяется их способностью фиксироваться (удерживаться) на пористых материалах.

В настоящее время нет универсальной теории фиксации неорганических пигментов на пористых строительных материалах. На практике подбор пигментов проводится методом проб и ошибок. Фиксация строительных пигментов на пористых материалах (бетонная, кирпичная, оштукатуренная поверхность) исследована недостаточно. Разработка теории фиксации пигментов даст возможность подобрать оптимальный состав для каждого пористого окрашиваемого материала и получить ровную окраску с заданными спектральными свойствами, устойчивую в условиях эксплуатации. Наиболее универсальным, надёжным и точным является определение состава сложных красящих композиций для воспроизводства цвета с использованием аналитических методов. Расчёт необходимо вести по спектральным характеристикам исходных пигментов. Пигмент должен быть не только окрашенным соединением, но и обеспечивать высокую интенсивность окраски при относительно невысокой его концентрации в материале. Это условие выполняется для окрашенных соединений с высокими значениями молекулярного коэффициента экстинкции.

В литературе не исследован механизм, энергетический характер и природа сорбционной связи, состояние пигмента в материале, зависящее от химической структуры и свойств пигмента, а также от физической и химической структуры материала. Недостаточно изучены термодинамика сорбции, теплота и энтропия сорбции, а также кинетика фиксации. Поскольку в процессе крашения взаимодействие между красителем и материалом протекает в определённой среде, можно считать, что при фиксации существует трёхкомпонентная система: растворитель – пигмент – пористый материал [3]. Знание свойств каждого из этих трёх компонентов системы необходимо для понимания механизма явлений диффузии и сорбции пигментов. При выборе растворителей необходимо руководствоваться термодинамическим сродством в трёхкомпонентной системе и летучестью растворителя [4].

Процесс адсорбции пигмента окрашиваемой поверхностью осуществляется за счёт взаимодействия поверхности частиц пигмента с плёнкообразующим веществом и растворителем. Степень фиксации пигмента определяется различием энергий взаимодействия «поверхность пигмента – полимер», «поверхность пигмента – растворитель» и «полимер – растворитель». В идеальном случае энергия адсорбции полимера должна быть выше энергий взаимодействия пигмент-растворитель и полимер-растворитель. Однако из-за больших размеров молекулы плёнкообразующего вещества медленнее адсорбируются на поверхности, чем растворитель. Смачивание сопровождается тепловым эффектом. Чем лучше растворитель смачивает поверхность, тем выше теплота смачивания. Поверхность пигментов в зависимости от их природы характеризуется определённой степенью гидрофильности или гидрофобности. К гидрофильным относятся пигменты на основе оксидов (охра, сурик). Такие пигменты

хорошо смачиваются водой и полярными растворителями. В идеальном случае поверхность пигмента должна в большей степени адсорбировать плёнкообразователь, а не растворитель, т. е. взаимодействие «пигмент – полимер» должно превышать взаимодействие «пигмент – растворитель» и «полимер – растворитель».

Контакт пигмента с окрашиваемой поверхностью является дискретным вследствие того, что на ней всегда имеются поры, неровности, трещины, характер которых зависит от структуры материала. Во многом это зависит от смачивания, т.е. самопроизвольного растекания красочного состава по окрашиваемой поверхности, определяемого стремлением системы уменьшить поверхностную энергию Гиббса [5]. Следует также учитывать, что жидкий поток пигмента не заполняет каждую трещину, пору окрашиваемой бетонной или кирпичной поверхности. Поэтому в трещинах образуются воздушные пустоты. В результате уменьшается площадь фактического контакта и возникают потенциальные очаги разрушения адгезионной связи вследствие того, что около пустот на границе концентрируются напряжения. В соответствии с нормативно-технической документацией прочность сцепления покрытий должна быть не менее 1,0 МПа.

Фиксации пигмента предшествуют стадии его диффузии из внешней среды к поверхности пористого строительного материала, сорбции на внешней поверхности материала и диффузии внутри материала. Диффузия к поверхности и в объёме строительного материала подчиняется законам массопереноса, а характер среды, в которой она протекает, оказывает существенное влияние на механизм и скорость её протекания. В основе переноса вещества лежат случайные блуждания частиц (ионов, молекул, комплексов и т. д.) [3]. Первый закон Фика остаётся справедливым при условии постоянства коэффициента диффузии (D) и градиента концентрации (C). В реальных условиях, в том числе в случае диффузии пигментов в пористом строительном материале, коэффициент диффузии и градиент концентрации зависят от координат пространства (X) и от времени (t), что выражается уравнением:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(D \text{ grad} C) = d(DdC), \quad (1)$$

где d – вторая производная по координатам пространства.

Уравнение (1) соответствует второму закону Фика, описывает в общем виде диффузию и является дифференциальным уравнением в частных производных, где зависимая переменная C является функцией двух независимых переменных X и t .

Существует два подхода в интерпретации механизма диффузии на молекулярном уровне: гидродинамическая теория и кинетическая теория. В гидродинамической теории диффузионный поток рассматривается как результирующее двух противоположно действующих сил: движущая сила, толкающая диффундирующую частицу (молекулу, ион) и гидродинамическое сопротивление этому движению. Эта теория была развита применительно к диффузии в жидкостях, и, следовательно, может быть использована для изучения диффузии пигмента в порах строительного материала, заполненных краской. В кинетической теории процесс диффузии описывается аналогично скорости мономолекулярной реакции. Согласно этой теории диффундирующая частица (молекула пигмента) находится в окружении сетки молекул среды, в которой возникают мгновенные пустоты (вакансии). Частицы диффузанта совершают перескок из одной вакансии в другую, проходя при этом через активированное промежуточное состояние. Зависимость коэффициента диффузии от температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$\ln D = \ln A - \frac{E}{R \cdot T}, \quad (2)$$

где E – энергия активации диффузии, кДж/моль;

A – постоянная Аррениуса;

R – газовая постоянная, Дж/моль·К;

T – температура, °К.

Энергия активации связана с энтальпией ΔH (кДж/моль) и энтропией ΔS (кДж/моль·К) образования активированного комплекса уравнениями:

$$E = R \cdot T + \Delta H,$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S, \quad (3)$$

где ΔG – энергия Гиббса (кДж/моль).

Кинетическая теория имеет большое значение для интерпретации механизма диффузии пигмента в пористый строительный материал. Маловероятным представляется обменный механизм перескока больших молекул пигмента в растворителе, состоящем из небольших молекул. При этом потребуется освобождение объёма в краске, занятого сотней молекул растворителя, что связано с большой затратой энергии. Более вероятен механизм перескока небольших молекул растворителя, при этом крупные молекулы растворённого вещества перемещаются в противоположном направлении.

Исследование фиксации пигментов необходимо для определения их миграционной устойчивости. Миграция – свойство цветного пигмента проникать через верхние слои и перемещаться на поверхность окрашенного материала или лакокрасочного покрытия. Пигменты склонны к миграции, нарушающей цвет и декоративный вид лакокрасочного покрытия. При отсутствии указаний в стандарте на пигмент образцы красок для испытания готовят перетиром пигмента со связующим веществом.

Исследования, проведённые на кафедрах химии, охраны труда и промышленной экологии Витебского государственного технологического университета, показали, что железосодержащие отходы ТЭЦ можно использовать для изготовления строительных материалов: цветной тротуарной плитки, фасадной краски. Разработаны и утверждены технологические регламенты и технические условия на перечисленные отделочные строительные материалы.

На основании проведённых исследований можно сделать вывод о том, что непрокалённые и прокалённые железосодержащие неорганические отходы являются ценным сырьём для изготовления строительных пигментов. Предлагаемая технология изготовления пигментов важна в плане ресурсосбережения и импортозамещения. Планируется её внедрение на экспериментально-производственном предприятии института мелиорации.

Список использованных источников

1. Лившиц, М. Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок / М. Л. Лившиц. – Москва : Высшая школа, 1987. – 264 с.
2. Платонов, А. П. Изготовление строительных пигментов из неорганических отходов станций обезжелезивания и теплоэлектроцентралей / А. П. Платонов, А. А. Трутнёв, С. Г. Ковчур // Вестник ВГТУ. – 2011. – № 20. – С. 153-159.
3. Кричевский, Г. Е. Теоретические основы фиксации красителей : учебное пособие / Г. Е. Кричевский. – Москва : Московский текстильный ин-т, 1978. – 44 с.
4. Дринберг, С. А. Растворители для лакокрасочных материалов / С. А. Дринберг, Э. Ф. Ицко. – Ленинград : Химия, 1986. – 208 с.
5. Логанина, В. И. Качество отделки строительных изделий и конструкций красочными составами / В. И. Логанина, Л. П. Орендлихер. – Москва : АСВ, 2002. – 144 с.

Статья поступила в редакцию 16.01.2012