

Рост численности населения мира, опережающее возрастание его потребностей, неуклонное расширение использования ресурсов Земли, внедрение новых технологий и расширение производства в энергетике, промышленности, сельском хозяйстве, транспорте, антропогенное преобразование ландшафтов мира, усложнение и расширение межнациональных хозяйственных связей - эти и многие другие факторы привели к возрастающей антропогенной нагрузке на окружающую человека среду, с усилением взаимодействия между средой и обществом. В XX веке, и в особенности во второй его половине, антропогенная нагрузка экспоненциально усиливалась, став одним из важнейших факторов существования общества [1, 2]. Для своего выживания человечество должно осуществить несколько взаимосвязанных процессов общемирового значения, одним из которых должен быть переход от ресурсопоглощающих и загрязняющих технологий к экологически благоприятным. В этой связи актуальной является задача разработки технологий, в которых в качестве исходного сырья использовались бы отходы других производств, так называемые вторичные материальные ресурсы. В частности, ранее было показано, что шламовые отходы водоподготовки могут быть использованы в качестве компонентов строительных композиций [3-5]. В свете вышеизложенного, целью данной работы является исследование возможности использования кальцийкарбонатсодержащих отходов сахарного производства - дефеката - для производства пигментов-наполнителей, пригодных для изготовления масляных красок. В группу пигментов-наполнителей входит ряд природных и синтетических неорганических порошкообразных веществ. Пигменты-наполнители используются во многих отраслях химической промышленности, особенно в комбинации с природными материалами. Помимо применения в лакокрасочной технике (в грунтовках, шпатлевках, красках и эмалях), наполнители используются в производстве пластмасс, резин, как компоненты многих отделочных составов в строительстве, в бумажной и керамической промышленности, в парфюмерии и т.д. [6]. К наполнителям, применяемым в лакокрасочной технологии, предъявляются следующие требования: высокая дисперсность, низкая маслосъемность, высокая атмосферостойкость, небольшая плотность, низкая твердость, дешевизна и доступность сырья, минимальное содержание водорастворимых примесей (электролитов). Ниже приведены некоторые свойства используемых в промышленности наполнителей (табл. 1). Таблица 1 - Некоторые свойства наполнителей

Наполнитель	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	pH водной вытяжки
Барит	4500	8-9
Доломит	2850	10
Каолин	2540-2560	5-8
Мел	2710	9-10
Волластонит	2780-2910	9-10
Тальк	2730-2850	9-10
Слюда	2740-2880	< 9

Из природных материалов наполнители получают сухим или мокрым измельчением в мельницах различной конструкции, с последующей классификацией продукта и извлечении фракции требуемой дисперсности. Сухое фракционирование осуществляется с помощью

механических сит или воздушной сепарацией. Мокрые способы обычно включают отмывку измельченного минерала от примесей и классификацию в гидроотстойниках (за счет разной скорости оседания крупных и мелких частиц, а также основного продукта и примесей). Предлагаемый нами для получения пигментов-наполнителей отход сахарного производства – исходный дефека́т (ИД) – представляет собой серо-коричневое пастообразное вещество влажностью до 60 %, состоящее из тонкодисперсных частиц  $\text{CaCO}_3$  с примесью органических веществ, содержащихся в сахарной свекле. В работе использовался дефека́т Дмитротарановского сахарного завода Белгородской области. Минералогический состав исходного дефека́та, определенный с помощью рентгенофазового анализа (рис. 1), представлен в основном  $\text{CaCO}_3$ , о чем свидетельствует наличие соответствующих пиков  $d(A) = 3,875; 3,048; 2,505; 2,290; 1,922; 1,881$ , фиксируются примеси  $\text{SiO}_2$  ( $d(A) = 3,389$ ) и глинистых минералов ( $d(A) = 10,464; 7,081; 6,281$ ). Из табл. 2 следует, что по таким физико-химическим показателям, как истинная плотность и рН водной вытяжки ИД близок к веществам, используемым в качестве пигментов-наполнителей в промышленности (см. табл. 1). Рис. 1 – Рентгенограмма исходного дефека́та: ○ –  $\text{CaCO}_3$ ; Δ –  $\text{SiO}_2$ ; ● – глинистые минералы

Характеристика	Единица измерения	Значения
Насыпная плотность	кг/м <sup>3</sup>	1240
Истинная плотность	кг/м <sup>3</sup>	2320
Гигроскопическая влага	%	38,28
Потери при прокаливании	%	37,2
Водопоглощение	%	70
Удельная поверхность	м <sup>2</sup> /г	48
рН водной вытяжки		8,79

Меньшее значение истинной плотности у ИД по сравнению с природным мелом можно объяснить тем, что у природного мела кристаллы  $\text{CaCO}_3$  находятся в плотно спрессованной упаковке, в то время как кристаллы  $\text{CaCO}_3$  в составе дефека́та, образовавшиеся в ходе технологической операции – сатурации находятся в более рыхлом состоянии. Для пигментов-наполнителей одним из важных показателей является дисперсность частиц. Высокая дисперсность необходима для облегчения диспергирования наполнителей в пленкообразующих веществах. При совместном применении высокодисперсных пигментов и наполнителей для диспергирования не требуется специального перетирающего оборудования, оно может осуществляться в скоростных смесителях. Кроме того, с повышением дисперсности наполнителей усиливается их специфическое влияние на свойства красочных систем и покрытий (защитающее действие, упрочнение пленок, снижение проницаемости и т.д.). Значительная часть природных наполнителей после очистки и измельчения подвергается дополнительному измельчению – так называемой микронизации. При этом различают наполнители обычной дисперсности (со средним размером частиц 5-30 мкм) и микронизированные (1-5 мкм) [6]. Гранулометрический состав дефека́та определялся с помощью лазерного анализатора частиц "Microsizer-201". Результаты анализа показывают, что размер частиц исследуемого реагента

находится в пределах до 600 мкм, поэтому для придания им более высокой дисперсности необходимо дополнительное измельчение. Поскольку в исходном дефекате содержатся примеси органических веществ, для их удаления применялся обжиг при температурах от 200 до 1000 оС. Но вначале исходный дефекат (ИД) подвергли термогравиметрическим исследованиям, из результатов которых (рис. 2) следует, что в интервале температур от 20 до 110 оС происходит удаление гигроскопической влаги из образца (кривая ТЖ), сопровождающееся поглощением тепла (участок кривой ТЖ в этом же температурном интервале). Рис. 2 – Дериватограмма исходного дефекта: ТЖ – дифференциально-термогравиметрическая кривая, показывающая, в каком интервале температур происходит максимальное падение веса; ДТА – кривая дифференциально-термического анализа, показывающая, на каких участках происходит поглощение или выделение теплоты. При повышении температуры до 200 оС начинается процесс окисления органических веществ, присутствующих в ИД, о чем свидетельствует небольшой экстремум на кривой ТЖ. Процесс сопровождается выделением тепла (экстремум на участке кривой ДТА), продолжающийся до температуры 500 оС, причем, кривая ТГ после температуры 340 оС, которая соответствует пику на кривой ДТА и характеризующей максимум выделения тепла при сгорании органических примесей, снижается более плавно, что свидетельствует о снижении интенсивности процесса сгорания органических веществ. При температуре около 500 оС процесс сгорания органических веществ, по-видимому, прекращается, останавливаясь на стадии образования углерода (С), но падение веса образца не прекращается, хотя на участке температур от 500 до 700 оС оно имеет более плавный характер, чем в интервале температур до 500 оС. После 700 оС происходит бурный процесс разложения СаСО<sub>3</sub>, о чем свидетельствует резкое падение веса образца (кривая ТГ), и одновременно происходит поглощение большого количества тепла (минимум на ДТА). Одновременно с разложением СаСО<sub>3</sub> происходит полное сгорание углерода. Как показали исследования, термообработка повышает дисперсность частиц ИД и приводит к повышению удельной поверхности (S<sub>уд</sub>) системы от 54 м<sup>2</sup>/г до 73 м<sup>2</sup>/г. По-видимому, это можно объяснить протеканием процессов паро- и газообразования при обжиге, растрескиванием и уменьшением размеров частиц. Повышение дисперсности частиц после обжига хорошо подтверждается результатами гранулометрического анализа дефеката, обожженного при 600 оС (рис. 3), из которого видно, что размеры частиц обожженного дефеката не превышают 40 мкм и приближаются к тем требованиям, которые предъявляются к размерам частиц пигментов-наполнителей, используемым в промышленности. что размеры частиц обожженного дефеката не превышают 40 мкм и приближаются к тем требованиям, которые предъявляются к размерам частиц пигментов-наполнителей, используемым в промышленности. Следовательно, в

ходе исследований установлено, что ИД после термообработки (ТД) при температуре от 350 оС и выше может быть использован в качестве пигмента-наполнителя в лакокрасочной промышленности. Рис. 3 – Гистограммы распределения исходного и термомодифицированного дефеката по размерам частиц. Нижний температурный предел выбран нами в связи с процессами разложения органических веществ, содержащихся в ИД. Верхним пределом, по видимому, должна оставаться температура 600 оС, поскольку при дальнейшем повышении температуры обжига увеличивается рН водной вытяжки ТД, что выходит за рамки значений рН водных вытяжек наполнителей, используемых в настоящее время в промышленности. Следует отметить, что обжиг ИД при 300 оС уже обеспечивает свойства, необходимые для пигмента-наполнителя. Однако, при обжиге при 600 оС цвет ИД меняется на интенсивный черный, что дает возможность получать краску черного цвета. Дальнейшие исследования проводились в лаборатории Белгородского завода по производству масляных красок "КВИЛ". В исследованиях использовался ТД, обожженный при 300 оС (ТД300). Для приготовления качественных красок большое значение имеет их степень перетира, характеризующая размер твердых частиц пигмента-наполнителя, входящего в состав красок. Степень перетира определяется после смешивания всех компонентов краски в бисерной мельнице и зависит от длительности этого процесса. В мельницу загружались все необходимые компоненты для получения масляной краски по рецептуре завода "Краски КВИЛ". Через небольшие промежутки времени мельница останавливалась, отбирались пробы краски для определения степени перетира. Результаты исследования зависимости степени перетира от длительности перемешивания представлены на рис. 4, из которого следует, что после 12 мин перемешивания смеси в бисерной мельнице степень перетира достигает требуемого значения. Маслосодержание пигмента-наполнителя на основе дефеката исследовалась в соответствии с требованиями ГОСТ [7]. Маслосодержание – это минимальное количество льняного масла (в г), необходимое для перевода 100 г сухого пигмента в однородную пасту, которая не должна крошиться и растекаться [7]. Рис. 4 – Зависимость степени перетира от времени перемешивания. Как следует из результатов исследования, полученное нами значение маслосодержания предлагаемого материала находится в пределах, допускаемых ГОСТом для материалов, используемых в настоящее время в промышленности в качестве пигмента-наполнителя. В дальнейшем полученный пигмент использовался для приготовления масляной краски, которая наносилась на стеклянные образцы для испытаний по следующим показателям: цвет пленки, количество летучих и нелетучих веществ, массовая доля пленкообразующего вещества, вязкость, степень перетира, укрывистость, время высыхания, твердость пленки. Испытания проводили в соответствии с ГОСТ 10503-71 [8]. Результаты исследований показали, что содержание летучих веществ в исследуемой краске

составляет 16,57 % при нормативном требовании ГОСТ до 20 %. Определение содержания пленкообразующих веществ проводилось расчетным путем по разности между нелетучими и твердыми. За результат приняли среднее арифметическое значение. Содержание пленкообразующих веществ вычисляется по формуле:  $X_3 = X_1 - X_2$ , где  $X_3$  – содержание пленкообразующих веществ, %;  $X_2$  – среднее арифметическое значение содержания твердых веществ;  $X_1$  – среднее арифметическое значение содержания нелетучих веществ, %.  $X_3 = 83,43 - 61,81 = 21,62$  %. Значения содержания пленкообразующих веществ в краске, полученной экспериментальным путем, соответствуют нормативным требованиям, в соответствии с которыми [8] содержание пленкообразующих веществ в краске не должно быть ниже 20 %. Одним из показателей, характеризующих качество исследуемой краски и определяющим ее расход при окрашивании различных поверхностей, является укрывистость, г/м<sup>2</sup> или величина, обратная укрывистости – площадь поверхности, окрашиваемой массой краски в 1 г ( $S_1$ ). Эта величина зависит от степени перетира, а значит, и от времени перемешивания компонентов краски в бисерной мельнице. Для определения зависимости площади поверхности  $S_1$  компоненты, необходимые для приготовления краски на основе предлагаемого материала по рецептуре завода "Краски КВИЛ", загружались в бисерную мельницу и перемешивались. Через определенные промежутки времени из бисерной мельницы отбирались пробы краски, которой окрашивалась измеряемая поверхность в м<sup>2</sup>. Из результатов эксперимента следует, что после 15 мин перемешивания смеси в бисерной мельнице величина  $S_1$  растет незначительно, от 0,01 до 0,0103 м<sup>2</sup>/г. Параметр, обратный величине  $S_1$  (укрывистость,  $Y$ ) находится при этом на уровне 101,85 г/м<sup>2</sup> при требованиях [8]  $Y \leq 170$  г/м<sup>2</sup>. Таким образом, полученная на основе предлагаемого материала краска соответствует ГОСТ по этому показателю. Важной характеристикой красок является условная вязкость лакокрасочных материалов, обладающих свободной текучестью. Перед определением пробу краски и ванну вискозиметра довели до температуры 20 оС, тщательно перемешали, избегая образования в ней пузырьков воздуха. Результаты определения вязкости показали, что значение исследуемого показателя краски, приготовленной на основе ТД300, составляет 91 единицу при нормативных требованиях ГОСТ не менее 45. В исследованиях также определялось время высыхания краски. Время высыхания – промежуток времени, в течение которого достигается определенная степень высыхания при заданной толщине лакокрасочного слоя и при определенных условиях сушки. Испытание на достижение степени высыхания "3" проводилось в соответствии с ГОСТ по следующей схеме: на окрашенную пластинку помещался лист бумаги (плотность - 60-70 г/м); на него осторожно накладывали резиновую пластинку, в середину устанавливают гирю весом 200 г на 60 с. Если бумага не прилипла к пленке, значит, степень высыхания "3" достигнута.

Значение времени высыхания для полученной нами краски соответствует нормативным требованиям и составляет 35 ч при значении ГОСТ  $\leq 35$  ч. Твердость покрытия влияет на сроки эксплуатации лакокрасочного покрытия и также является одной из важных его характеристик. Нами применялся маятниковый прибор с типом маятника ТМЛ. Высохшую контрольную пластинку тщательно протирали растворителем, насухо вытирали и помещали на столик прибора, отклоняли маятник А на 60, снимали показания счетчика колебаний. Измерения выполнялись в трех местах пластинки. Твердость лакокрасочного покрытия (Н) в относительных единицах вычисляется по формуле:  $H = t_0/t_k = tN_0/tN_k = N_0/N_k$ , где  $t_0$  - время затухания колебания маятника на испытуемом образце, с;  $t_k$  - время затухания колебаний маятника на контрольной пластинке, с;  $t$  - средний период колебаний маятника, с;  $N_0$  - число колебаний маятника на испытуемом образце;  $N_k$  - число колебаний маятника на контрольной пластинке. Как следует из результатов экспериментов, значение твердости покрытия для полученной экспериментальной краски составляет 0,18 единиц при требованиях ГОСТ не менее 0,15 у.е. Таким образом, в ходе исследований показана возможность использования обожженного дефеката - твердого отхода сахарного производства для получения пигмента-наполнителя. Получаемый пигмент-наполнитель по своим физико-химическим свойствам соответствует требованиям, предъявляемым к используемым в настоящее время в промышленности природным пигментам-наполнителям, а изготавливаемая на его основе масляная краска по качеству не уступает аналогам, производимым с использованием существующих пигментов-наполнителей. Предлагаемый способ получения пигмента-наполнителя предпочтителен перед существующим по ряду экозащитных соображений: - экономятся природные ресурсы; - сокращаются количества накопленных карбонаткальцийсодержащих отходов, которых на каждом сахарном заводе ежегодно образуется более миллиона тонн; - освобождаются площади плодородных земель, ныне отчуждаемых под хранение дефеката; - сокращается количество загрязняющих веществ, поступающих в окружающую среду в процессе гниения органических веществ дефеката во время его хранения. Кроме того, для изготовления пигментов-наполнителей по предлагаемому способу сокращаются технологические операции дробления и измельчения, поскольку образующийся в процессе производства сахара дефекат уже имеет тонкодисперсную структуру. Поэтому производство красок по предлагаемому способу представляется более экономически выгодным по сравнению с ныне существующим.