

ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ СВЯЗУЮЩИХ И ПИГМЕНТОВ ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ФОСФАТНЫХ ФАСАДНЫХ КРАСОК

И.П. Добровольский, С.Е. Денисов, В.А. Абызов, А.Б. Селихов

PROSPECTS FOR OBTAINING BINDINGS AND PIGMENTS FROM ANTHROPOGENIC RAW MATERIALS FOR PHOSPHATE ARCHITECTURAL COATING

I.P. Dobrovolskiy, S.E. Denisov, V.A. Abyzov, A.B. Selikhov

Сформулированы требования к промышленным отходам, пригодным для получения фосфатных красок. Предложены технологии фосфатных связующих и пигментов на основе промышленных отходов.

Ключевые слова: фосфатные краски, фосфатные связующие, промышленные отходы.

The requirements for industrial waste suitable for obtaining phosphate paints are formulated. Methods for phosphate bindings and pigments on the basis of industrial waste are given.

Keywords: phosphate colors, phosphate bindings, technical wastes.

Одной из важнейших проблем в строительной технике является увеличение срока эксплуатации зданий и сооружений. Для защиты фасадов зданий и сооружений применяются различные лакокрасочные покрытия. В последние годы расширились масштабы применения высококачественных фасадных защитных покрытий, в том числе и на основе фосфатных связующих [1–3]. Фосфатные связующие – это жидкие металлофосфатные растворы, получаемые путем взаимодействия ортофосфорной кислоты (ОФК) или отходов ее производства с различными техническими материалами (оксидами, гидроксидами некоторых металлов) и промышленными отходами, содержащими соответствующие оксиды и гидроксиды. Фосфаты в зависимости от свойств металла и степени замещения могут быть растворимыми и нерастворимыми. Так, при взаимодействии щелочных металлов при любом замещении водорода в фосфорной кислоте всегда образуются растворимые фосфаты, которые при определенных условиях полимеризуются, превращаясь в полифосфаты. Такие фосфаты образуются при невысокой температуре и обладают высокой активностью [1, 2, 4]. Остальные металлы образуют растворимые фосфаты только при замещении одного водорода в фосфорной кислоте. Они образуются при более высокой температуре, которая зависит от активности и водорастворимости применяемых соединений металла. Растворимые фосфаты обладают вяжущими свойствами и также при определенных условиях полимеризуются, превращаясь в полифосфаты [1, 2].

Ортофосфорная кислота при нормальной тем-

пературе связывает оксиды: CuO, NiO, FeO, Mn₂O₃ и V₂O₅. При температуре 100–300 °С ортофосфорная кислота взаимодействует с оксидами: Al₂O₃, Cr₂O₃, Co₂O₃, SiO₂, TiO₂, MnO₂, ZrO₂. Смеси Na₂O, MgO и CaO при обычных температурах взаимодействуют бурно, образуя хрупкие структуры [1, 4].

Учитывая, что состав компонентов и условия образования (температура реакции, концентрация кислоты и время обработки) оказывают существенное влияние на качество связующего, особенно на его стабильность и температуру отверждения, в каждом конкретном случае получения фосфатного связующего опытным путем подбираются условия их получения.

Оксиды, содержащие катионы с высоким значением ионного потенциала, образуют связующие, твердеющие только при нагревании (SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃, MnO₂, CoO₃, SnO₂, PbO₂). Оксиды, содержащие катионы с более низким значением ионного потенциала (Y₂O₃, Fe₂O₃, Mn₂O₃, FeO, NiO, CuO), взаимодействуют в нормальных условиях до полного затвердевания. При дальнейшем понижении значений ионного потенциала катиона образуются быстросхватывающие материалы (MgO, ZnO, CdO), а в ряде случаев реакция протекает чрезмерно активно, особенно с оксидами CaO, BaO, MnO, препятствуя получению прочной структуры [1, 4].

Оптимальными для фосфатных красок композициями типа порошок – ортофосфорная кислота являются умеренно реагирующие смеси, содержащие слабоосновные или амфотерные оксиды (катионы с небольшим ионным радиусом). К таким

фосфатным связующим относятся однозамещенные фосфаты, полученные из оксидов никеля, двухвалентного железа, меди и цинка, а также из предварительного прокаленного оксида магния и гидроксидов $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_2$. При их твердении происходит образование нерастворимых в воде двухзамещенных фосфатов, а при использовании гидроксида алюминия – трехзамещенного фосфата, что придает изделиям не только водо- и кислотостойкость, но и повышенную прочность.

Для получения фасадных красок применяют, в зависимости от условий эксплуатации покрытий, однозамещенные фосфатные связующие, получаемые из оксидов или гидроксидов вышеуказанных металлов, в смеси с пигментом заданного цвета и добавкой модификатора и стабилизатора. Так, для получения защитных покрытий «холодного отверждения» в качестве жидкости затворения используют цинкфосфатную связку состава $ZnO/P_2O_5 = 0,45$ или цинкалюмофосфатную связку состава $(ZnO + Al_2O_3)/P_2O_5 = 0,48$. В качестве модификаторов рекомендуется вводить катионы щелочных металлов [1].

Однако использовать для получения фосфатных связующих технических оксидов и гидроксидов (оксида никеля, цинка, меди и алюминия) экономически невыгодно, особенно при наличии в регионе отходов, содержащих указанные оксиды металлов. Решение вопроса снижения себестоимости фосфатных красок возможно как путем получения фосфатных связующих на основе промшленных отходов соответствующего состава (преимущественно шламы, пыли металлургических производств, отходы химических производств), так и введением в качестве пигментов побочных продуктов различных производств [5, 6].

Известно применение вяжущего с высокой механической прочностью и коррозионноустойчивостью, включающего ортофосфорную кислоту, гидроксид алюминия, тонкомолотый сырой магнезит, воду и в качестве добавок борную кислоту и отходы сульфатного травления алюминия при следующем соотношении компонентов, %: ортофосфорная кислота – 49–64; гидроксид алюминия – 11–15; магнезит – 1,5–2,5; борная кислота – 2–3; отходы сульфатного травления – 2,5–4,5 [1].

Для получения алюмофосфатного связующего (АФС) нами использовалась пыль-унос, получаемая при термообработке боксита, а также отходы, образуемые в производстве коагулянта – сульфата алюминия. Однако такой отходный гидроксид

алюминия содержит примесь растворимого сульфата алюминия, которую необходимо отделить или перевести в нерастворимое состояние. Сульфаты в нерастворимое соединение переводятся путем нейтрализации гидроксидом бария. При приведенных условиях процесса образуется только АФС, а сульфат бария не взаимодействует с ОФК и является качественным наполнителем.

Разработано железофосфатное связующее (ЖФС) на основе шламов конверторного производства после их сушки в восстановительной атмосфере, а также на основе мартеповской пыли (состав приведен в табл. 1). При температуре 60 °С с 60 %-ной ортофосфорной кислотой взаимодействуют все оксиды, за исключением оксидов кремния и алюминия, а получаемое сложное фосфатное связующее обладает высоким вяжущим свойством, твердеет при нормальной температуре и пригодно для изготовления фасадных красок красного цвета. Присутствие кальция, магния и цинка снижает температуру отверждения смеси до 20 °С и повышает прочность фасадных покрытий.

Возможно также применять для получения ЖФС железную окалину, получаемую при термообработке металлических изделий. Окалина является многотоннажным отходом черной металлургии. При высокотемпературном окислении легированной стали на ее поверхности образуется три слоя оксидов железа: наружный слой – Fe_2O_3 (гематит), средний слой – Fe_3O_4 (магнетит) и нижний слой – FeO (вюстит). Так, при температуре термообработки 1070 °С такой стали количество каждого слоя составляет соответственно 37,16 и 47 %. Перед применением от окалины необходимо отделить масло путем термообработки ее при температуре 750–800 °С в восстановительной атмосфере, переведя Fe_2O_3 в FeO .

Для получения медь- и цинкфосфатных связующих возможно использование оксидов меди и цинка, получаемых из отработанных растворов травления латуни и гальванических производств после их специальной обработки. В процессе травления латуни образуются в значительных объемах цинк- и медьсодержащие растворы, которые не находят широкого применения. Химический состав отработанных растворов травления латуни приведен в табл. 2.

Процесс переработки отработанных растворов травления латуни основан на принципе вытеснения из раствора менее активного металла более активным. В соответствии с рядом напряжения

Таблица 1

Состав шламов и пылей металлургических производств

Предприятие	Химический состав, %							
	FeO + Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	ZnO	MnO	MgO	PbO
Мечел (шлам)	78–84	3,4	1,4–9,7	0,25	3–4	0,96	2,2	1–2
ММК (шлам)	76–81	2,3	1,8–9,6	0,04	9–11	0,48	0,5	–
ММК (пыль)	71–83	2,8	1,9–8,0	1,5	0,7–2	0,92	0,7	1–2

Химический состав отработанных растворов травления латуни

Химическое соединение	Наименование отхода	
	Растворы травления латуни соляной кислотой	Растворы травления латуни серной кислотой
Сульфат цинка	–	42–46
Хлорид цинка	41–45	–
Серная кислота	–	4–5
Хлорид меди	43–48	–
Сульфат меди	–	43–49
Соляная кислота	3–4	–
Вода	14–18	13–17

электродный потенциал перехода цинка в ионное состояние равен $-0,763$ В, а меди $+0,34$ В, то реакция вытеснения меди может проходить при внесении в раствор любого элемента, находящегося в ряду напряжения выше водорода, например при введении в раствор отхода цинка (гарт) в количестве, эквивалентном оксиду меди. Полученную суспензию фильтруют на пресс-фильтре. Осадок оксида меди после сушки можно использовать в качестве сырья для получения фосфатного связующего, а также для изготовления медных пигментов (медянки, бременской сини или горной зелени) по традиционным технологиям. Раствор хлорида цинка после отделения от него оксида меди возможно использовать для получения оксида цинка.

Цинк выделить из хлорсодержащего раствора возможно только более активным металлом, находящимся в ряду напряжения выше цинка. Однако на вытеснение металлов из растворов оказывают влияние и другие факторы (растворимость металла в растворе, рН и т. д.). Вытеснить цинк из раствора хлорида цинка можно известковым молоком – кальций имеет потенциал $-2,84$ В и растворимость хлорида кальция при 0 °С равна $4,96$ г/л, а при 100 °С – $15,4$ г/л. Гидроксид цинка отделяется на фильтр-прессе, после чего его можно использовать для изготовления цинкфосфатного связующего.

Выделить цинк из сернокислых растворов возможно двумя методами: взаимодействием с аммиачным раствором или вытеснением другим более активным металлом. Первый путь состоит в обработке цинкового купороса аммиачной водой с получением оксида цинка и сульфата аммония или обработкой цинкового купороса карбонатом аммония с получением карбоната цинка и сульфата аммония. Наиболее экономично сульфат цинка перевести в хлорид цинка путем обработки раствора хлоридом кальция.

Еще один важный источник сырья – сточные воды гальванических производств. Они содержат значительное количество соединений различных ценных металлов, которые целесообразно утилизировать. Отработанные гальванические растворы (ОГР) имеют различный химический состав, а поэтому их сложнее перерабатывать. Тем не менее, из ОГР возможно получать некоторые фосфатные связующие – например, АФС при введении дополнительных количеств гидроксида алюминия в травильные растворы.

Таким образом, с использованием техногенного сырья (шламов, пыли металлургических производств, травильных растворов, стоков гальванических производств) возможно получение широкой номенклатуры фосфатных связующих и пигментов, пригодных для получения фосфатных красок.

Литература

1. Судакас, Л.Г. *Фосфатные вяжущие системы* / Л.Г. Судакас. – Санкт-Петербург: РИИ Квинтет, 2008. – 260 с.
2. Сычев, М.М. *Неорганические клеи* / М.М. Сычев. – Л.: Химия, 1986. – 152 с.
3. Копейкин, В.А. *Материалы на основе металлофосфатов* / В.А. Копейкин, А.П. Петрова, И.Л. Рашкован. – М.: Химия, 1976. – 195 с.
4. *Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий* / С.Л. Голышко-Вольфсон, М.М. Сычев, Л.Г. Судакас, Л.И. Скобло. – Л.: Химия, 1968. – 192 с.
5. Добровольский, И.П. *Переработка и утилизация промышленных отходов Челябинской области* / И.П. Добровольский, И.Я. Чернявский, А.Н. Абызов. – Челябинск: Челябинский рабочий, 2000. – 256 с.
6. Добровольский И.П., *Технологии переработки отходов* / И.П. Добровольский, Н.А. Плохих. – Челябинск: ЧелГУ, 2005. – 219 с.

Поступила в редакцию 9 марта 2012 г.