

УДК 667.622.2:669.26

Л.А. Фролова, канд. техн. наук, доц.,  
А.А. Пивоваров, д-р техн. наук, проф.,  
Е.Г. Цепич, магістр,  
Укр. гос. хим.-технолог. ун-т, г. Днепропетровск

## СИНТЕЗ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

*Л.А. Фролова, А.А. Пивоваров, Е.Г. Цепич.* Синтез хромвміщуючих пігментів на основі відходу металургійного виробництва. Обґрунтовано можливість одержання пігментів з концентрованих хромвміщуючих розчинів доменним шлаком. Показано високу ефективність процесу. Встановлено, що високий ступінь перетворення забезпечується як хімічною взаємодією, так і адсорбцією. Встановлено кінетичні характеристики основної реакції. Визначено технологічні властивості пігменту.

*Ключові слова:* пігмент, хромофори, шлак.

*Л.А. Фролова, А.А. Пивоваров, Е.Г. Цепич.* Синтез хромсодержащих пигментов на основе отхода металлургического производства. Обоснована возможность получения пигментов из концентрированных хромсодержащих растворов доменным шлаком. Показана высокая эффективность процесса. Установлено, что высокая степень превращения обеспечивается как химическим взаимодействием, так и адсорбцией. Установлены кинетические характеристики основной реакции. Определены технологические свойства пигмента.

*Ключевые слова:* пигмент, хромофоры, шлак.

*L.A. Frolova, A.A. Pivovarov, E.G. Tsepich.* The syntheses of the chromium-containing pigments based on the metallurgical production waste. Possibility of obtaining pigments from concentrated chromic solutions by blast furnace slag is substantiated. High efficiency of the process is shown. It is established that high transformation cleaning degree is provided with both chemicals interaction and adsorption. The kinetic characteristics of the main reaction are found. The technological characteristics of the pigment are determined.

*Keywords:* pigment, chromatophores, slag.

Синтез микроструктур “ядро — оболочка” — один из эффективных методов регулирования физико-химических, эксплуатационных свойств неорганических материалов. Таким образом, можно получать окрашенные порошки, которые могут быть использованы в качестве пигментов-наполнителей для декоративных покрытий различного назначения. Использование в качестве ядрообразующего материала отходов производства, например, доменного шлака, позволяет экономить дефицитные и дорогостоящие цветные металлы [1].

Ежегодно на предприятиях металлургической промышленности образуется около 20 млн т шлака. Шлак гранулированный в полной мере изучен как перспективное сырье для изготовления строительных материалов. Фазовый и гранулометрический состав доменных шлаков изучен хорошо, поэтому использование в качестве базового компонента гранулированного доменного шлака оправдано и обусловлено достаточно высокой стабильностью химического состава [2, 3].

Традиционно доменные и сталеплавильные шлаки используются для изготовления щебня, наполнителя бетонов, тепло- и звукоизоляционных материалов. Тем не менее, проблема утилизации многотоннажного отхода металлургической промышленности существует.

Использование шлаков в качестве базового компонента при получении керамических пигментов рассматривалось многими исследователями. Однако привлекательным является изучение процесса получения яркоокрашенных пигментов осадительным методом.

В данной работе рассматривается использование доменного шлака как основы для получения хромсодержащих пигментов.

**Методика эксперимента.** В работе использовали модельные растворы на основе сульфата хрома (III) разных концентраций (0,03, 0,025 и 0,01 моль/л). Эксперименты проводили в термостатируемой ячейке при температурах 15, 30, 60 °С. Температуру поддерживали постоянной при помощи термостата УТ-5. Концентрацию хрома в растворе определяли фотометрически. Фазовый состав высушенных порошков определялся методом рентгенофазового анализа (ДРОН-2.0, Cu-K $\alpha$ -излучение), цветовые характеристики пигментов ( $x, y, z$  — координаты цвета;  $X, Y, Z$  — координаты цветности; КЗО — коэффициент зеркального отражения, %;  $\lambda$  — длина волны, нм;  $p$  — чистота цвета, %) изучали спектрофотометрическим методом.

Растровая электронная микроскопия с рентгеновским микроанализом была реализована на приборе РЕММА-102 (SELMI, Украина). В режиме микроанализа элементного состава наночастиц использовался энергодисперсионный спектрометр EDX (ЭДАР).

**Результаты и их обсуждение.** В работе изучалось влияние температуры, массы шлака и продолжительности процесса на остаточную концентрацию хрома в растворе и цветовые характеристики пигмента. Поскольку чем выше тонкость помола и соответственно площадь поверхности частиц шлака, тем выше его гидравлическая активность, поэтому использовался предварительно измельченный шлак [2].

Спектрометрическим анализом усредненной пробы образца шлака было установлено, что его основными компонентами являются кальций и кремний, общее содержание которых составляет 83,0 мас. % (табл. 1). Результаты рентгенофазового анализа согласуются с данными других работ [2, 3]: шлак представлен преимущественно аморфной фазой (97...98 %). После прокаливания на рентгенограммах проявились характерные пики, соответствующие гелениту и псевдоволластониту. Гидросиликат кальция и гидрокальциевый алюминат являются продуктами гидратации шлаковых минералов и образуются в процессе мокрой грануляции расплава шлака, а также дальнейшего его хранения в отвалах.

Таблица 1

Химический состав пробы доменного шлака

Название компонента	Si	Al	Ca	Mg	O	K	S
масс. % шлак	31,19	4,16	51,81	2,9	4,22	2,56	3,16

Кроме того, щелочная реакция вытяжки доменного шлака, обусловленная присутствием оксидов магния и кальция, предполагает наличие химической реакции



На первом этапе исследований необходимо определить сорбционную емкость шлака как способность связывать катионы хрома.

Для более детального изучения условий получения осадка были использованы различные соотношения шлак/Cr $^{3+}$ .

Соотношение определяли по формуле

$$n = \frac{m_{\text{шл}}}{V \cdot C_{\text{Cr}^{3+}}^0}, \quad (2)$$

где  $C_{\text{Cr}^{3+}}^0$  — концентрация исходного раствора, г/л;

$m_{\text{шл}}$  — масса шлака, г;

$V$  — объем раствора, л.

Графические зависимости по результатам исследований представлены на рис. 1. Исходя из полученных данных, можно утверждать, что начальная концентрация хрома не оказывает заметного влияния на степень превращения — остаточные концентрации хрома низки во всех модельных растворах. Соотношение, равное единице, является предельным, и дальнейшее увеличение не влияет на остаточную концентрацию сульфата хрома в растворе, поэтому при изучении кинетики процесса выбирали фиксированное количество шлака, соответствующее  $n=1$ .

При изучении кинетики процесса при постоянных температурах 15, 30, 60 °С были выбраны разные исходные концентрации (0,03 и 0,01 моль/л) и оптимальное соотношение  $n$ . С увеличением температуры при прочих равных условиях остаточная концентрация хрома уменьшается (рис. 2). Для определения псевдопорядка реакции (1) и константы ее скорости полученные данные обработаны в координатах зависимостей  $\ln(C) = f(\tau)$ ,  $1/C = f(\tau)$ ,  $1/C^2 = f(\tau)$ . Результаты расчетов свидетельствуют о первом порядке реакции (1) (табл. 2).

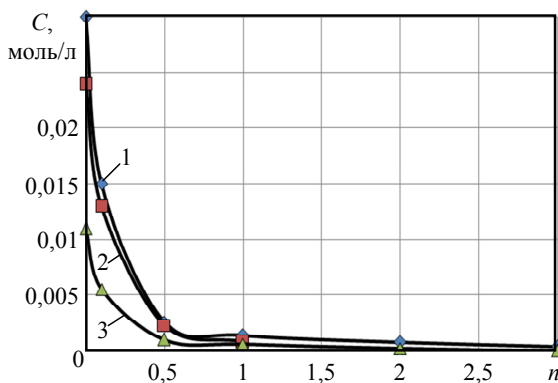


Рис. 1. Зависимость концентрации  $Cr^{3+}$  от соотношения  $n$ :  $C_{Cr^{3+}}^0 = 0,03$  (1);  $0,025$  (2);  $0,01$  моль/л (3)

Таблица 2

Значение константы скорости и коэффициентов корреляции

Концентрация хрома, моль/л	$\ln(C) = f(\tau)$		$1/C = f(\tau)$		$1/C^2 = f(\tau)$	
	$K$	$R^2$	$K$	$R^2$	$K$	$R^2$
0,01	0,078	0,984	17,88	0,979	667,9	0,921
0,025	0,071	0,981	4,471	0,973	667,9	0,901
0,03	0,079	0,983	4,47	0,964	6041	0,927

Следовательно, скорость реакции образования осадка описывается кинетическим уравнением вида

$$\frac{dC_{Cr^{3+}}}{C_{Cr^{3+}}} = -k \cdot d\tau, \quad (3)$$

где  $k$  — константа скорости реакции;

$C_{Cr^{3+}}$  — концентрация катионов хрома (III).

Различия в скорости протекания реакции обнаруживаются на второй стадии процесса, связанной с адсорбцией образовавшегося гидроксида. Для подтверждения предположения о возможности химического взаимодействия изучался процесс осаждения методом потенциометрического титрования. Кривая титрования показывает наличие многочисленных плато, обусловленных сложным составом образующегося осадка. Степень извлечения при этом составляет не более 42 % (рис. 3).

Таким образом, подтверждается совмещение химического взаимодействия на первом этапе с дальнейшей хемосорбцией осадка на поверхности шлака с суммарной степенью извлечения хрома 98...99 %. При исследовании полученного осадка до прокаливания установлено, что гранулометрический состав полученного пигмента определяется крупностью частиц доменного шлака и составляет 2...4 мкм (рис. 4).

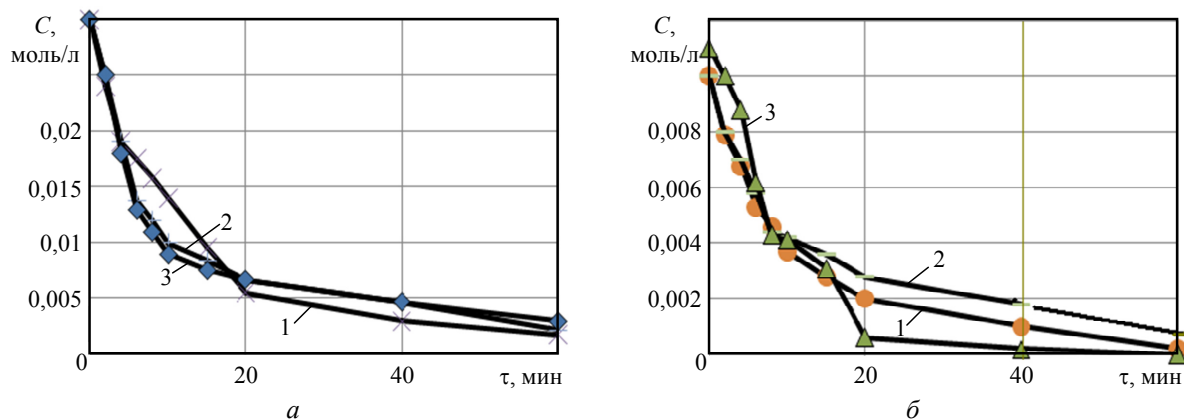


Рис. 2. Зависимость концентрации  $Cr^{3+}$  от времени при разных температурах: 15 (1); 30 (2), 60 °C (3) ( $C_{Cr^{3+}}^0 = 0,03$  (а); 0,01 моль/л (б))

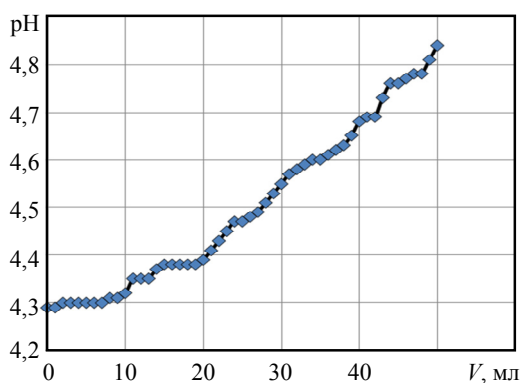


Рис. 3. Зависимость pH раствора от объема вытяжки из шлака (соотношение массы шлака к массе воды 1/40) при  $C_{Cr^{3+}}^0 = 0,01$  моль/л

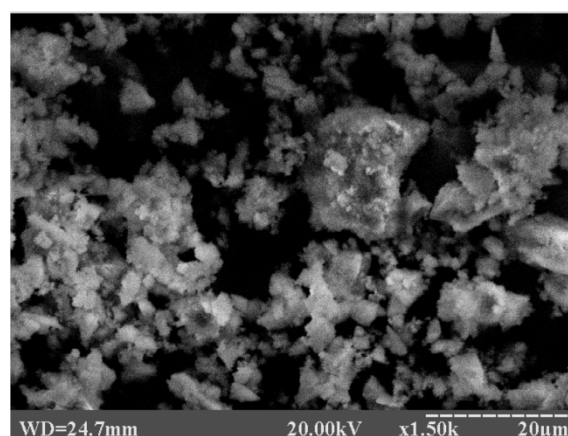


Рис. 4. Микрофотография частиц полученного пигмента на основе доменного шлака

Основными технологическими свойствами пигмента являются его цветовые характеристики. Катионы хрома традиционно используют для получения пигментов серо-зеленой цветовой гаммы. Поэтому далее исследовалось влияние условий синтеза на цветовую гамму и интенсивность окраски. Осадки прокаливали при температуре 500 °C. На рисунках 5 и 6 представлены поэлементный и фазовый составы полученного пигмента. Цветовые характеристики порошков представлены в табл. 3.

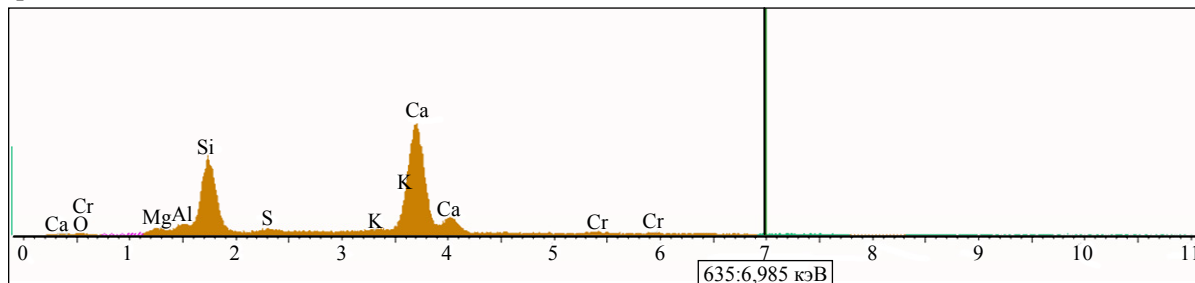


Рис. 5. Поэлементный состав порошков, полученных при прокаливании осадка

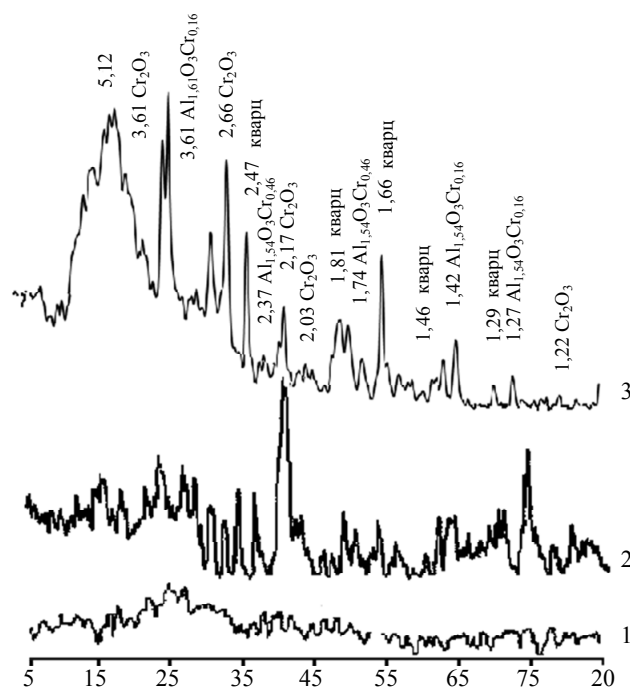


Рис. 6. Рентгенограммы: опытной пробы доменного шлака (1); осадка, полученного при  $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $n = 1$ ,  $\tau = 60$  мин (2); осадка после прокаливания (3)

Фазовый состав исходного шлака, непрокаленного и прокаленного осадка имеет принципиальные различия: исходный шлак — аморфный, обработанный в растворе имеет пик, соответствующий соединениям хрома и алюминия, конечный продукт имеет пики, соответствующие сложным цветообразующим соединениям, образующимся при спекании.

Таблица 3

Зависимость цветовых характеристик пигмента от условий проведения эксперимента

Условия эксперимента			Оптические характеристики								Степень извлечения хрома
$t$ , $^{\circ}\text{C}$	$m$ , г	$\tau$ , мин	K <sub>2</sub> O, %	$X$	$Y$	$Z$	$x$	$y$	$p$ , %	$\lambda$ , нм	$\alpha$ , %
80	1	60	56,69 57,62	64,58	56,96	11,97	0,4837	0,4266	40	585	84,8
30	1	60	54,11 54,29	52,32	55,02	13,15	0,4775	0,4216	32	585	90,5
30	0,1	60	37,22 39,38	42,25	38,40	9,970	0,4674	0,4227	25	583	92,86
80	1	30	43,45 43,18	48,54	42,88	10,45	0,4765	0,4208	30	585	89,6
30	1	30	45,99 46,23	51,88	46,31	10,90	0,4755	0,4244	32	584	98,0
80	0,1	30	24,29 24,55	30,67	28,12	7,778	0,4607	0,4224	6	615	91,2

Установлено, что интенсивность окрашивания пигмента зависит в большей степени от отношения  $n = \text{шлак}/\text{Cr}^{3+}$  и в меньшей от продолжительности процесса и температуры.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена возможность получения пигментов зеленой цветовой гаммы на основе доменного шлака со степенью превращения 97...98 %. Важным технологическим параметром является дисперсный и фазовый составы исходного шлака, поскольку реологические свойства пигмента зависят от них. Полученные закономерности дают возможность, варьируя параметры синтеза, получать пигменты от светло-оливкового до насыщенного зеленого цвета.

### Литература

1. Губская, Е.С. Утилизация отходов гальванического производства, содержащих хром / Е.С. Губская // Экологические технологии и ресурсосбережение. — 2005. — № 2. — С. 33 — 36.
2. Нестеренко, С.В. Физические свойства металлургических шлаков. Справоч. изд. / С.В. Нестеренко, Н.А. Овчинников, В.М. Хоменко — Донецк, 2001. — 224 с.
3. Кулик, В.А. Оптимизация составов закладочных смесей. Ч. 1. Анализ химико-минералогического состава и физико-технических показателей шлаков Донецко-Приднепровского региона / В.А. Кулик, А.А. Салей, А.А. Сигунов, И.С. Стрельченко // Вопр. химии и хим. технологии. — Днепропетровск: ГВУЗ “УДХТУ”. — 2004. — № 2. — С. 54 — 60.

### References

1. Gubskaya, E.S. Utilizatsiya otkhodov gal'vanicheskogo proizvodstva, sodержashchikh khrom [Recycling of galvanic production chrome-bearing wastes] / E.S. Gubskaya // Ekotekhnologii i resursosberezhenie [Ecotechnologies and Resource-Saving]. — 2005. — # 2. — pp. 33 — 36.
2. Nesterenko, S.V. Fizicheskie svoystva metallurgicheskikh shlakov. Spravochnoe izdanie [Physical properties of metallurgical slag. Reference book.] / S.V. Nesterenko, N.A. Ovchinnikov, V.M. Khomenko. — Donetsk, 2001. — 224 p.
3. Kulik, V.A. Optimizatsiya sostavov zakladochnykh smesey. Chast' 1. Analiz khimiko-mineralogicheskogo sostava i fiziko-tekhnicheskikh pokazateley shlakov Donetsko-Pridneprovskogo regiona [Optimization of filling mixture compositions. Part 1. Analysis of chemical and mineralogical composition and physicochemical parameters of slams in Donetsk-Pridneprovye region] / V.A. Kulik, A.A. Saley, A.A. Sigunov, I.S. Strel'chenko // Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii [Problems of Chemistry and Chemical Technology]. — Dnepropetrovsk. — 2004. — # 2. — pp. 54 — 60.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес. нац. политехн. ун-та Кожухарь В.Я.

Поступила в редакцию 10 сентября 2013 г.