

## ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ ОДЕРЖАННЯ ЖОВТОГО ЗАЛІЗООКИСНОГО ПІГМЕНТУ, МОДИФІКОВАНОГО МЕЛАМІНОФОРМАЛЬДЕГІДНИМИ ПОЛІМЕРАМИ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Досліджено технологічні особливості процесу одержання жовтого залізоокисного пігменту, модифікованого меламіноформальдегідними полімерами. Визначено основні властивості одержаних зразків та область застосування модифікованих пігментів. Доведено можливість виготовлення зносостійкого покриття.

**Вступ**

Сьогодні синтетичні оксиди є найбільшою групою кольорових пігментів по обсягах споживання. Причиною настільки широкого поширення залізоокисних пігментів стала їх доступність, простота використання, широка кольорова палітра, стійкість до зовнішніх впливів і сумісність із багатьма матеріалами, включаючи пластмаси і бетон. Пігменти оксиду заліза легко та економічно ефективно можуть бути використані для надання кольору лакофарбовим матеріалам на основі органічних плівкоутворювачів, таких як ґрунтовки, емульсійні фарби, лакофарбові матеріали для захисту деревини, а також фарбам на основі неорганічних плівкоутворювачів, таких як силікатні фарби. Крім того ці пігменти використовуються у виробництві бетонних виробів, цементу і оздоблювального цементного каменю, фарбованої силікатної цегли, облицювальної і тротуарної плитки, наливних підлог, кольорової крейди, гіпсу, штукатурок і інших будівельних матеріалів. Залізоокисні пігменти мають високу світло- і атмосферостійкість, стійкість до впливу агресивних хімічних реагентів [1,2]. Їх виробництво, яке постійно зростає, вимагає від промисловості розширення сировинної бази шляхом перероблення залізовмісних відходів виробництва і підвищення експлуатаційних характеристик пігментів.

Комбінація полімерів з неорганічними речовинами дозволить одержати матеріали з абсолютно новими технологічними та експлуатаційними характеристиками. Тому одним з напрямків підвищення якості пігментів є модифікування їх полімерами і не тільки поверхневе [3], але і структурне, шляхом осадження неорганічного матеріалу з полімером [4]. Попередні дослідження, наприкладі осадження низки гідроксидів металів, у тому числі і заліза, показали можливість такої схеми модифікування [4].

Літературні дані і здійснені дослідження показали перспективність використання як вихідної сировини відходів металургії, а саме відпрацьованих травильних розчинів [1,5,6].

У зв'язку із цим були здійснені дослідження з метою визначення умов осадження оксигідроксиду заліза з меламіноформальдегідними полімерами (МФП) для одержання модифікованих жовтих залізоокисних пігментів з використанням у якості вихідної сировини відпрацьованих травильних розчинів металургійних і машинобудівних виробництв.

Вибір меламіформальдегідного полімеру обумовлений тим, що його осадження у вигляді порошкоподібного матеріалу, протікає в кислому середовищі за  $\text{pH} \approx 4$  близькому до  $\text{pH}$  утворення жовтого залізоокисного пігменту у формі гетиту  $\alpha\text{-FeOOH}$  [1]. Процес одержання меламіноформальдегідних полімерів складається з декількох стадій. Продуктами першої стадії (поліконденсації) є кристалічні метилольні сполуки. На стадіях зневоднювання і структурування вони реагують між собою з утворенням місточкових сполук. Кінцевим продуктом є густосітчастий полімер з різним співвідношенням метиленових і диметиленефірних місточків, у якому залишається деяка кількість (до 3%) непрореагованих метилольних груп [7].

**Методика експериментів**

У якості реагентів використовували розчин сульфату заліза (II) (ДСТУ 6881-94), порошкоподібний меламін (ДСТУ 7579-76) і формальдегід у вигляді 37%-го розчину формаліну (ДСТУ 1625-89).

Співосадження гетиту з меламіноформальдегідними полімерами виконували у водному розчині при термостатичних умовах шляхом послідовного введення реагуючих компонентів у попередньо нагріту до заданої температури воду і витримували

реагуючої суміші при постійній температурі. Утворення затравних кристалів пігменту проводили термічним методом [8].

У завдання досліджень входило визначення залежностей ступені осадження (вилучення) іонів заліза з розчинів солей заліза від параметрів ведення процесу осадження, ідентифікація продуктів осадження і дослідження основних властивостей одержаного продукту. Досліджували вплив співвідношення реагентів і тривалості процесу в діапазонах близьких до промислових умов одержання жовтого залізоокисного пігменту. Ступінь вилучення визначали за зміною в розчині концентрації іонів заліза методом перманганатометричного титрування. Ідентифікацію продуктів осадження виконували візуальними порівняннями кольору продуктів осадження із промисловими аналогами, а також інструментальними методами рентгенофазного та спектрофотометричного аналізу. Дослідження властивостей одержаних зразків здійснювали відповідно до [9]. Концентрація сульфату заліза (II) була прийнята виходячи із середньої концентрації солей заліза, яка застосовується у виробництві залізоокисного пігменту.

#### Результати досліджень та їх обговорення

У результаті досліджень було встановлено, що в процесі сумісного осадження утворюються дрібнодисперсні осадки різних відтінків від світло-жовтого до оранжевого, близькі за дисперсністю і кольором до промислового зразка жовтого залізоокисного пігменту. За допомогою рентгенофазного та ІЧ-спектроскопічного аналізу було встановлено, що порошкоподібні осадки включають оксигідроксид заліза ( $\text{FeOOH}$ ) характерний для жовтого залізоокисного пігменту структурно пов'язаного з полімером (рис. 1).

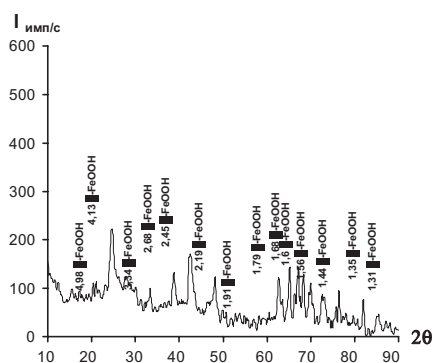


Рис. 1. Рентгенограма одержаного зразка пігменту модифікованого полімером у кількості 20% у перерахунку на масу сухого продукту

Потім був досліджений вплив рН реакційної суміші на якість одержаного полімеру та ступінь очищення стічних вод від іонів заліза (рис. 2).

Одержані дані, щодо ступеня очищення стічних вод вказують, що швидкість та повнота осадження

гідроокису заліза (III) лімітується стадією окиснення  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  киснем повітря.

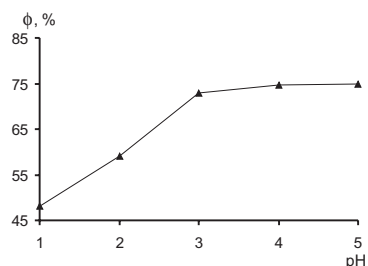


Рис. 2. Залежність ступеня очищення стічних вод від іонів заліза за різних рН реакційної суміші:  $C_{\text{Fe}}=190$  г/дм<sup>3</sup>; МФП: $\text{FeSO}_4=1$ ;  $t=100^\circ\text{C}$ ;  $\tau=90$  хв

Надана залежність свідчить, що за стабілізації полімеру найбільш ефективно очищення від іонів заліза відбувається за рН=4,5–5,5, так як найбільша швидкість утворення метиленових місточків спостерігається за рН близькому до 4 (рис. 3) [10]. При підвищенні рН реакційної суміші випадає осад темного кольору непридатний для застосування у якості жовтого пігменту.

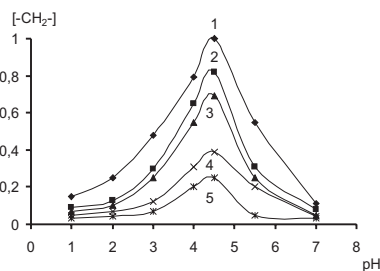


Рис. 3. Залежність концентрації метиленових місточків  $[-\text{CH}_2-]$  на 1 моль меламіну від рН за різної тривалості конденсації диметилломеламіну за температури  $50^\circ\text{C}$ : 1 – 17 год; 2 – 3 год; 3 – 1,5 год; 4 – 1 год; 5 – 30 хв

Потім був досліджений вплив температури процесу на ступінь вилучення іонів заліза з розчину. Результати дослідження показані на рис. 4.

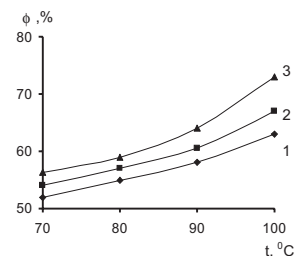


Рис. 4. Залежність виходу продукту від температури реакційної суміші за різних початкових концентрацій сульфату заліза (II):  $\tau=90$  хв; МФП: $\text{FeSO}_4=1$ ; рН=4,5; 1 – 160 г/дм<sup>3</sup>; 2 – 170 г/дм<sup>3</sup>; 3 – 190 г/дм<sup>3</sup>

Надана залежність свідчить, що на ступінь виходу продукту значно впливає температура ведення процесу. Тому для максимального очищення залізовмісних відходів процес необхідно вести

Порівняльна таблиця фізико-хімічних властивостей пігментів

Властивості	Допустима норма	Пігмент марки Ж-0	Пігмент модифікований
Колір (візуальний метод)	Однорідний порошок жовтого кольору		
pH водної суспензії	4,0–7,0	5,0	4,5
Диспергованість за 30 хв, мкм	15–25	15	18
Маслоємність, г/100 г пігменту	30–60	40	48
Покривність, г/м <sup>2</sup> , не більше	15–20	15	20
Гідрофільність, %, не більше	15	13	12
Константа фільтрування, м <sup>3</sup> /год	–	1,5	4,0

за температури 100<sup>o</sup>C. Всі криві мають схожий характер, що свідчить про те, що процеси протікають за однією схемою для різних вихідних концентрацій сульфату заліза (II).

На рис. 5 надана залежність зміни ступеня вилучення іонів заліза з розчину від співвідношення твердої фази мелаїноформальдегідного полімеру та сульфату заліза(II). Кількість полімеру брали в надлишку з поступовим зменшенням кількості для з'ясування його впливу на ступінь і якість осадженого продукту.

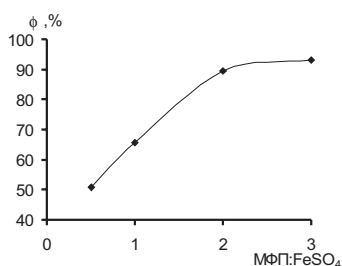


Рис. 5. Залежність ступеня вилучення іонів заліза із розчинів солей заліза від співвідношення МФП:FeSO<sub>4</sub> при: C<sub>Fe</sub>=170 г/дм<sup>3</sup>; τ=90 хв; t=100<sup>o</sup>C; pH=4

З наведеної залежності можна зробити висновки, що ступінь вилучення іонів заліза з розчинів солей суттєво залежить від кількості полімеру, що утворився. Однак кількість модифікатора також впливає на швидкість фільтрування осаду і візуальні характеристики продукту. Усі одержані модифіковані осади легко фільтруються, а константа фільтрування зростає в кілька разів. Осади, одержані при співвідношенні МФП:FeSO<sub>4</sub>=2–3, мають більш світлий колір і укрупнені частки. Наведені результати і їх пояснення докладніше викладені в роботі [11].

Також найважливішим параметром виконання процесу вилучення іонів заліза є час осадження гідроксиду заліза(III). Процес повністю відбувається за 3–4 год, але найбільш інтенсивне осадження відбувається в перші 60–90 хв. Саме результати досліджень в цьому діапазоні і надані на рис. 6.

У всіх досліджених точках даної залежності спостерігалось осадження вискодисперсного продукту, який не злипається при висиханні. Тому, у цьому випадку, ступінь вилучення іонів заліза залежить від часу осадження. Виходячи з отримано-

го графіка впливає, що час осадження гідроксиду заліза(III), повинен бути не менш 60–90 хв при заданих параметрах процесу.

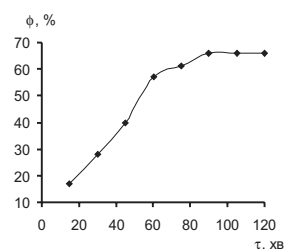


Рис. 6. Залежність ступеня вилучення іонів заліза з розчину сульфату заліза (II) від часу осадження: C<sub>Fe</sub>=170 г/л; МФП:FeSO<sub>4</sub>=1; pH=4; t=100<sup>o</sup>C

На другому етапі досліджень були визначені основні властивості одержаних продуктів і область їх застосування відповідно до [9].

З метою визначення можливої області застосування одержаних модифікованих продуктів, був здійснений порівняльний аналіз порошків промислового та одержаного зразка, модифікованого мелаїноформальдегідними полімерами (табл. 1). Наведені дані вказують, що жовтий залізоокисний пігмент, модифікований мелаїноформальдегідними полімерами, відповідає стандартам якості згідно з ДСТУ 18172-80 на жовтий залізоокисний пігмент.

Таблиця 2

Результати аналізу адгезії лакофарбового матеріалу

Зразок	Бали
Пігмент марки Ж-0	2**
Модифікований МФП на 10%	2**
Модифікований МФП на 20%	1*
Модифікований МФП на 30%	1*
Модифікований МФП на 50%	2**

Примітка: 1\* бал – межі надрізів повністю гладенькі, немає ознак відшаровування в жодному квадраті ґрат; 2\*\* бали – незначне відшаровування покриття у вигляді дрібних лусочок у місцях перетинання ліній ґрат. Порушення спостерігається не більш, ніж на 5% поверхні ґрат.

Результати аналізу одержаного зразка у виробництві лакофарбового матеріалу показали, що таке покриття має підвищену адгезію до поверхні, що є позитивною експлуатаційною характеристикою (табл. 2).

### Висновки

Із одержаних даних можна зробити висновок, що за сумісного осадження гідроксиду заліза(III) з меламіноформальдегідними полімерами утворюється жовтий залізоокисний пігмент яскравого кольору з покращеними пігментними властивостями. При цьому для синтезу якісного модифікованого пігменту необхідно дотримуватися наступних умов:  $\text{pH}=4,5-5,5$ ;  $t=100^{\circ}\text{C}$ ;  $\tau=90$  хв;  $\text{МФП:FeSO}_4=1$ . В якості вихідної сировини доцільно використовувати відпрацьовані травильні розчини металургійних заводів, ступінь очищення яких може досягати 70%. Одержаний продукт може використовуватись в лакофарбовій та будівельній промисловості. Результати аналізу одержаного зразка у виробництві лакофарбового матеріалу показали, що таке покриття має підвищену адгезію до поверхні.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие. — М.: ИКЦ Академкнига, 2006. — 309 с.
2. Фолкер Шнайдер. Железоокисные пигменты компании Lanxess // The Chemical Journal. — 2009. — № 3. — С.44-47.
3. Индейкин Е.А., Лейбензон Л.Н., Толмачев И.А. Пигментирование лакокрасочных материалов. — Л.: Химия,

1986. — 160 с.

4. Мельников Б.И. Технология получения новых неорганических материалов, структурно связанных с полимерами, и области ее применения // Вопр. химии и хим. технологии. — 2000. — № 2. — С.63-66.

5. Вайнштейн И.А. Очистка и использование сточных вод травильных отделений. — М.: Металлургия, 1986. — 110 с.

6. Василенко И.А., Довгаль Т.М., Мельников Б.И. Очистка отработанных травильных растворов термическим методом с получением гетита // Екологічний інтелект: V Міжнар. науково-практична конф. молодих вчених: Тези доп. — Дніпропетровськ, 2010. — С.65-67.

7. Вирипа З., Бжезинский Я. Аминопласты. — М.: Химия, 1974. — 343 с.

8. Василенко І.А. Дослідження стадії одержання затравлених кристалів жовтого залізоокисного пігменту // Збірник наукових праць ДДТУ. — 2012. — № 1. — С.170-175.

9. ГОСТ 18172-80. Пигмент желтый железоокисный. Технические условия. — Взамен ГОСТ 18172-72. Введ. 01.01.81. — М.: изд-во стандартов, 1987. — 12 с.

10. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ениколопан Н.С. Кинетика полимеризационных процессов. — Г.: Химия, 1978 — 320 с.

11. Василенко І.А., Якимчук Е.А. Очистка отработанных травильных растворов с помощью меламіноформальдегідных полимеров // Екологія. Людина. Суспільство.: XIV Міжнародна науково-практична конф. студентів, аспірантів та молодих вчених: Тези доп. — Київ. — С.37-38.

Надійшла до редакції 23.04.2012