**Дьячков Игорь Васильевич. Природные железооксидные пигменты для строительных материалов : диссертация ... кандидата технических наук : 05.23.05.- Казань, 2002.- 240 с.: ил. РГБ ОД, 61 03-5/196-8**

КАЗАНСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНАЯ

АКАДЕМИЯ

На правах рукописи ДЬЯЧКОВ ИГОРЬ ВАСИЛЬЕВИЧ

ПРИРОДНЫЕ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫЕ ПИГМЕНТЫ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ .

Специальность: 05.23.05 - Строительные материалы и изделия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент З.А.Камалова

Научный консультант: член- корреспондент РААСН, заслуженный деятель науки и техники РТ, доктор технических наук, профессор Р.З.Рахимов

Казань - 2002г



СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .8

1. СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ИЗУЧЕНИЮ СВОЙСТВ И

ПЕРЕРАБОТКЕ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ ПИГМЕНТОВ 15

* 1. [Общие сведения о железооксидных пигментах 15](#bookmark1)
		1. [Природные железооксидные пигменты 15](#bookmark2)
		2. [Болотные железные руды 17](#bookmark14)
1. 1.3. Синтетические железооксидные пигменты 17
2. Железооксидные пигменты как вид строительных материалов 18
	1. Изученность состава железооксидных пигментов ;. 19
3. Вещественный состав природных железооксидных пигментов 19
4. Малярно-технические свойства железооксидных пигментов 21
5. Структурные особенности железооксидных пигментов 24
6. Требования промышленности к качеству железооксидных пигментов 25
7. Технические условия на железоокисдные пигменты и сырье для их

получения ч...27

* 1. Состояние исследований по переработке природного сырья 30

1.3.1.Особенности процесса и влияние параметров термопереработки

сырья на качество железооксидных пигментов 30

1. Влияние на процесс термопереработки гидроксидов железа,

карбонатного и органического вещества 32

1. Состояние промышленной переработки болотных железных руд 33
2. Синтез искусственных железооксидных пигментов 36
3. Изученность железооксидных пигментов Республики Татарстан 38
	1. Заключение, цели и задачи исследований 39
4. [ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ 43](#bookmark12)
	1. [Объекты исследований 44](#bookmark13)
		1. Болотные железные руды 44
		2. [Железооксидные пигменты 45](#bookmark15)
		3. [Модифицирующие добавки 47](#bookmark16)
		4. [Строительные материалы и изделия 47](#bookmark17)
	2. Методика лабораторно-технологических исследований 47
		1. [Подготовка проб 49](#bookmark18)
		2. Предварительное обогащение болотных руд 50
		3. Термопереработка болотных железных руд 52
	3. Методы исследования материалов 52

*з*

* + 1. [Исследование вещественного состава 52](#bookmark20)
		2. [Исследование малярно-технических свойств 53](#bookmark21)
		3. Исследование структурных особенностей 55
		4. Термические исследования 57
1. Лабораторная и заводская переработка сырья 58
2. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА БОЛОТНЫХ РУД НА СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ ПИГМЕНТОВ

И ТИПИЗАЦИЯ СЫРЬЯ ПО ВЕЩЕСТВЕННОМУ СОСТАВУ 60

* 1. Типизация болотных железных руд по вещественному составу 60
		1. Состав болотных руд 60
		2. Типы болотных руд 65
	2. Особенности термопереработки руд разного качества .69
		1. Определение режимов термопереработки болотных руд 69
		2. [Термопереработка высокожелезистых руд 76](#bookmark23)
		3. [Термопереработка среднежелезистых руд 82](#bookmark25)

[3.2.4 Термопереработка низкожелезистых руд 82](#bookmark26)

1. Термопереработка дерновых руд 85
	1. Анализ процесса термопереработки болотных железных руд 85
		1. Дегидратация водных оксидов железа 88
		2. Полиморфные превращения оксидов железа ..89
		3. Изменение физико-химических и малярно-технических свойств .

болотных руд в процессе термопереработки 95

Выводы по главе 3 106

1. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВЛИЯНИЯ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА БОЛОТНЫХ РУД НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ТИПИЗАЦИЯ СЫРЬЯ

И ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ НА СЫРЬЕ 108

* 1. [Технологическая типизация болотных руд 108](#bookmark30)
		1. Исследование влияния параметров технологических режимов

переработки болотных железных руд на свойства пигментов 108

* + 1. Определение технологических типов сырья 111
1. Технологическая типизация болотных руд по результатам

исследований сырья 113

1. Технические условия на сырье для получения

железооксидных пигментов 117

1. Соответствие болотных руд требованиям промышленности 117
2. Изменение регламентируемых показателей при термопереработке 121
3. Технические условия на болотные железные руды 132

Выводы по главе 4 140

1. ПОЛУЧЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ ПИГМЕНТОВ С

[ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ 142](#bookmark38)

Красный железооксидный пигмент 143

1. [Предварительное обогащение сырья 143](#bookmark39)
2. Сухое обогащение болотных руд 143
3. Мокрое обогащение сырья 145
4. [Химический способ обогащения сырья 148](#bookmark42)
5. Электромагнитная сепарация и магнетизирующий обжиг болотных руд... 150
6. Регулирование окислительно-восстановительных условий термопереработки 153
7. [Термическая переработка обогащенного сырья 156](#bookmark44)
8. Получение красных железооксидных пигментов с заданными.

малярно-техническими свойствами 158

1. Модифицирование красных железооксидных пигментов 159
2. Рациональная схема получения красных железооксидных пигментов 160
3. [Получение черных железооксидных пигментов 164](#bookmark37)
4. Черный железооксидный пигмент из болотных руд 165
5. Рациональная технология получения черных железооксидных пигментов 170
6. Эффективность использования полученных железооксидных пигментов 172
7. Использование полученных железооксидных пигментов для строительных

материалов 172.

1. Оценка эффективности использования железооксидных пигментов

из местного сырья 183

Выводы по главе 5 186

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ 190

Список использованной литературы 193

Список таблиц

* 1. Гранулометрический состав типичных руд месторождений

железооксидных пигментов РТ 44

* 1. Минеральный состав типичных руд месторождений железооксидных

пигментов РТ 44

* 1. Химический состав типичных руд месторождений железооксидных

пигментов РТ 46

1. Типизация болотных железных руд месторождений РТ по

вещественному составу 66

1. Изменение минерального состава и малярно-технических свойств основных

типов болотных руд РТ при термопереработке 71.

1. Зависимость малярно-технических показателей высокожелезистых

болотных руд от режимов переработки 75

1. Зависисмость средних значений калориметрических параметров

железооксидных пигментов от минералогического типа хромофора 99

1. Влияние температуры обжига высокожелезистых болотных руд на

физико-химические и малярно-технические свойства продуктов 102.

1. Температурные интервалы изменения вещественного состава, технологичес­ких и малярно-технических свойств болотных руд и получаемых пигментов. ..110
2. Технологическая типизация болотных железных руд 112
3. Технологическая типизация болотных руд РТ по термоанлитическим

параметрам методом ТМА 116

.4.4. Технологическая типизация болотных руд месторождений РТ по

данным термического метода 118

1. Показатели регламентируемых параметров основных типов болотных руд

болотных руд 120

1. Изменение цвета болотных руд при термопереработке 123
2. Химический состав болотных руд и получаемых из них железооксидных

пигментов месторождений РТ 125

1. Определение пересчетного значения Ре20з в пигменте 127
2. Содержание веществ, регламентируемых ГОСТом, в болотных рудах и

пигменте месторождений РТ 129

1. Сравнение малярно-технических показателей сырья и получаемых из него

пигментов. Месторождений РТ 133

1. Технические условия на сырье для получения железооксидных

пигментов типа “Сурик” 135

1. Технические условия на сырье для получения железооксидных

пигментов типа “Мумия” 136

1. Технические условия на сырье для получения железооксидных

пигментов типа “Охра” 137

1. Технические условия на болотные железные рудыдля производства

железооксидных пигментов 138

1. Сравнение параметров сырья, получаемых пигментов

и «определяемых» по техническим условиям 139

1. Вещественный состав и малярно-технические свойства типичных

высокожелезистых болотных руд 144

1. Технологические и малярно-технические параметры черных железооксидных

пигментов 167

1. Зависимость малярно-технических показателей черных железооксидных

пигментов от режимов термоперерабоки 171

1. Паспорт опытного образца масляной краски МА-15 красной 174.
2. Паспорт опытной партии 3/97 Оп неводной алкидной эмали

ПФ-115 красной 175

1. Паспорт опытного образца производства эмали НЦ-132 П красной 176
2. Основные строительно-технические свойства объемно-окрашенного

силикатного кирпича 179

1. Матрица планирования и результаты эксперимента 180
2. Основные технико-экономические показатели геолого-экономической

оценки промышленного значения Березовского месторождения 183

1. Калькуляция себестоимости изготовления 1т краски НЦ-132П красной

с использованием местных железооксидных пигментов 187

Список иллюстраций

Рис. 3.1.Идентификация гетита по данным электронной

микроскопии, рентгенографического метода и ЯГР 62.

Рис. 3.2. Типизация болотных руд по результатам кластерного анализа 68

Рис. 3.3, Изменение основных малярно-технических показателей болотных

руд при термопереработке, в зависимости от времени обжига 73

Рис. 3.4. Изменение основных малярно-технических показателей болотных

руд разных типов при термопереработке 74

Рис. 3.5.Поверхности откликов параметров оптимизации режимов обжига

высокожелезистых болотных руд 77

Рис. 3.6. Идентификация гематита по данным электронной

микроскопии, рентгенографического метода и ЯГР 79

Рис. 3.7. Термоаналитические кривые метода ТМА субмоножелезистых руд 80

Рис. 3.8. Термоаналитические кривые метода ТМА высокожелезистых руд 81

Рис. 3.9. Термоаналитические кривые метода ТМА среднежелезистых руд 83

Рис. 3.10. Термоаналитические кривые метода ТМА низкожелезистых

карбонатных руд 84

Рис. 3.11. Термоаналитические кривые метода ТМА низкожелезистых

глинистых болотных руд 86

Рис. 3.12. Термоаналитические кривые метода ТМА дерновых руд 87

Рис. 3.13. Потери массы болотных руд разных типов при термопереработке 90

Рис. 3.14. Дифрактограммы болотных руд при термопереработке 92

Рис. 3.15. Идентификация маггемита по данным электронной

микроскопии, рентгенографического метода и ЯГР 93

Рис. 3.16. Изменение спектров ЯГР болотных руд в процессе термопереработки 94

Рис. 3.17. Спектры отражения высокожелезистых болотных руд при обжиге до

температуры 900°С 96

Рис. 3.18. Изменение колориметрических параметров высокожелезистых

болотных руд при обжиге 98

Рис. 3.19. Спектры отражения исходных и обожженных до температуры

900°С болотных руд 101

Рис. 3.20. Изменение формы и размеров кристаллов минералов железа

болотных руд при термопереработке 104

Рис. 3.21. Кривые ДТМА первого и повторного нагревания

болотных руд 105

Рис. 5.1. Основные малярно-технические показатели необожженных фракций

сухого обогащения болотных руд 146

Рис. 5.2. Основные малярно-технические показатели необожженных фракций

мокрого обогащения высокожелезистых болотных руд 147

Рис. 5.3. Основные малярно-технические показатели химического обогащения

болотных руд 149

Рис. 5.4. Изменение содержаний хромофора магнитной и немагнитной

фракций при различном напряжении поля 152

Рис. 5.5. Основные малярно-технические показатели богатых болотных руд после

магнетизирующего обжига и последующей электромагнитной сепарации.. 154 Рис. 5.6. Изменение основных малярно-технических показателей болотных

руд при окислительном обжиге 155

Рис. 5.7. Основные малярно-технические показатели богатых руд

после предварительного обогащения и обжига при 800°С 157

Рис. 5.8. Основные малярно-технические показатели обожженных

модифицированных болотных руд ***i.$D***

Рис. 5.9. Кинетика диспергирования железооксидных пигментов 161

Рис. 5.10. Схема производства железооксидных пигментов из болотных руд

с обжигом во вращающейся электрической печи 163

Рис. 5.11. Идентификация магнетита по данным электронной

микроскопии, рентгенографического метода и ЯГР 168

Рис. 5.12. Микрофотографии образцов черного железооксидного пигмента 169

Рис. 5.13. Поверхности отклика индекса расплава, термостабильности, прочности,

относительного удлинения оптимизации состава ПВХ-композиции 182

Приложения

1. Болотные железные руды (железоокисные пигменты).

Временные технические условия 204

1. Технологический регламент производства красных

желёзооксидных пигментов из болотных руд РТ 216

3.. Технологический регламент производства черных

железооксидных пигментов из болотных руд РТ 228

ВВЕДЕНИЕ

Мировое производство лакокрасочных материалов в значительной степени базируется на природных пигментах. Даже в странах с развитым производством искусственных красителей потребление минеральных пигментов на протяжении последних 35-40 лет ежегодно увеличивается на 0,3-0.5% в год и составляет 0.1-0.3 кг на человека [1]. В США уровень добычи только железооксидных природных пигментов в последние 30 лет составляет 37 - 52 тыс. т в год; из них: для производ­ства лаков и красок 34-36%, окрашивания стройматериалов (цемент, растворы, бе­тон, кровельные материалы) -20-22%. Кроме того ежегодно ввозится 35-40 тыс. т природных ( вывозится 15-25 тыс.т) и 45-50 тыс. т искусственных железооксидных пигментов [2].

При современных масштабах использования лакокрасочных материалов, когда объемы их потребления удваиваются примерно каждые 13-15 лет [3 - 8], по­стоянно увеличивается доля использования искусственных красителей (65 - 70% от общего количества). В то же время пигменты из природного сырья, характеризую­щиеся высокими цветовыми и малярно-техническими показателями, атмосферо­стойкостью, имеют устойчивый ассортимент, спрос и сферы применения [4, 5].

Мировая добыча природных железооксидных пигментов в 1990-2000 годах составляла 520-550 тыс.т в год ; в том числе в России-75-80 тыс.т [4 - 9]. Ли­дирующими в мировой добыче являются Индия, Украина, США, Испания и Фран­ция. Государства Западной Европы (Франция, Австрия, Испания, Германия, Кипр, Италия) в эти годы добывали от 2-3 до 15-26 тыс. т железоокисдных пигментов, США-35-40 тыс. т, Украина-85-90 тыс. т, Индия-150-230 тыс. т в год.

Республика Татарстан является одним из регионов, где отсутствует собственное производство минеральных пигментов. В последние годы Республика стала остро испытывать недостаток природных пигментов. В 1992-1995гг забылись или работали с перебоями пигментные и красочные цеха ПО "Им.Ленина", АО "Тасма", АО "Им.Карпова", АО "Хитон" и других. В то же время рынок Республики все больше заполнялся лакокрасочной продукцией из ближнего и дальнего зарубежья. При значительной стоимости эта продукция, кроме разнообразия цветов, по своим малярно- техническим показателям не превосходит аналогичные краски, полученные на основе местных красных, коричнево-красных и черных железооксидных пигментов из болотных железных руд.

Возможности использования болотных железных руд Республики Татарстан для получения природных пигментов были установлены в 1993-1995 годах ЦНИИ- геолнерудом и КГАС А при выполении задания Татарской Республиканской ко­миссии по запасам (ТРКЗ) по оценке территории Татарстана на минеральные пиг­менты разного типа.

В 1994-2001 годы группой «Минеральные пигменты» ЦНИИгеолнеруд под руководством автора выявлен ряд перспективных площадей, месторождений и проявлений, осуществлен подсчет запасов и ресурсов железооксидных пигментов территории РТ, проведены поисковые работы на 16 объектах, оценочные работы- на 24, разведочные - на Березовском и Кзыл-Илинском месторождениях.

По состоянию на 01.01.2002 года запасы и ресурсы руд 45 наиболее изучен­ных и масштабных месторождений и проявлений РТ составляют порядка 80 тыс. т. Оценка качества сырья объектов, из-за отсутствия регламентирующих докумен­тов, производилась на основе разработанных автором ТУ к сырью и временных кондиций.

В 1997 году произведена опытная разработка Березовского месторождения в Лаишевском районе РТ. Добытое сырье перерабатывалось на АО'Тасма" с полу­чением в месяц 35-50т железооксидных пигментов коричнево-красного цвета, удовлетворяющего ГОСТ на пигмент типа "Сурик железный".

На основе запасов и ресурсов сырья Лаишевского, Елабужского и Тукаєв- ского районов РТ в 1999г в п. Лаишево начато строительство завода по производст­ву железооксидных пигментов производительностью порядка 2,0 тыс.т пигмента в год (Постановление КМ РТ N 804 от 03.11.1997г "Об организации в РТ производст­ва железооксидных пигментов на основе местного сырья").

В силу особенностей вещественного состава болотных руд РТ, потребова­лись дополнительные исследования по разработке технологических схем его пере­работки.

Переработка по рекомендуемым и отработанным на сырье Березовского ме­сторождения РТ температурным и временным режимам обжига болотных руд бо­лее 50 месторождений Республики привела к получению пигментов самого разного качества -от сурика до охры железоокисной. Это потребовало разделения сырья на типы и выделения болотных руд, пригодных для получения дефицитного в России железооксидного пигмента типа «сурик железный». В связи с этим стало необхо­димым установление закономерностей влияния состава исходного сырья на качест­во получаемых железооксидных пигментов и типизация болотных руд по вещест­венному составу, выделение технологических типов сырья и разработка техниче­ских условий к нему. Из-за отсутствия разработок по данным вопросам, для их ре­шения были проведены специальные исследования.

При обжиге болотных руд месторождений РТ были выделены общие и ха­рактерные особенности его хода, установлено значительное отличие качества по­лучаемых продуктов. Это потребовало детального анализа процесса термоперера­ботки болотных руд разных типов и выделения особенностей их хода с применени­ем современных методов исследований.

До данных исследований оставались практически не изучены зависимости технологических параметров от особенностей минерального и химического состава сырья, представленного болотными железными рудами, влияние на свойства полу­чаемых из болотных железных руд пигментов различных минеральных примесей в сырье (органических, глинистых, карбонатных), возможность регулирования свойств продуктов. Данное обстоятельство не позволило без дополнительных ис­следований определить масштабы применения местных железооксидных пигмен­тов, принять известные схемы переработки сырья, а в дальнейшем наращивать ми­нерально-сырьевую базу и производство пигментов Республики Татарстан.

В настоящее время значительно возросли требования к качеству используе­мых лакокрасочной промышленностью компонентов, особенно искусственных и природных пигментов. На сегодняшний день достигнуто понимание того факта, что время использования механически обработанного дешевого минерального сы­рья прошло. Только самые высококачественные природные пигменты, такие как «Сурик железный», способны конкурировать по цветовым и малярно-техническим показателям с искусственными красителями. Для их получения по обычным схемам пригодны только болотные руды с высоким содержанием минералов - хромофоров (Fe203).

Резервы улучшения качества природных красителей видятся в первую оче­редь в изменении технологии переработки сырья. Усилия в этом направлении были направлены преимущественно на предварительное обогащение и специальную об­работку сырья, целенаправленное регулирование цвета, дисперсности и других свойств путем введения в их состав на определенных стадиях производства раз­личных по назначению модификаторов, окислителей и восстановителей.

Улучшение качества природных пигментов, расширение номенклатуры и сфер их применения связано с разработкой и освоением рациональных энергосбе­регающих промышленных технологий. Особое значение приобретает изучение возможности использования сырья месторождений Республики среднего и низкого качества, запасы и ресурсы которых значительны. Стала реальной возможность по­лучения на основе болотных железных руд РТ качественных железооксидных пиг­ментов коричневого, черного и других цветов с использованием нетрадиционных схем переработки, обеспечивающих необходимый уровень технологических, экс­плуатационных и специальных свойств пигментов.

Комплексные исследования по разработке технологии получения высококачественных пигментов из местного сырья были проведены в лабораториях ЦНИИгеолнеруд, на кафедре строительных материалов КГАС А, лабораториях пигментного цеха АО" Тасма". Положительные результаты этих работ послужили дальнейшему расширению и углублению систематических исследований по получению природных железооксидных пигментов с заданными цветовыми и малярно-техническими параметрами, легли в основу настоящей диссертационной работы.Целью диссертационной работы является разработка научных основ полу­чения из болотных железных руд РТ качественных железооксидных пигментов красного и черного цвета с заданным уровнем малярно-технических и технологиче­ских свойств, способствующих организации производства минеральных пигментов на основе местного сырья.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих основ­ных задач:

-изучить состав болотных железных руд месторождений РТ и провести их типизацию на основе вещественного состава;

-осуществить детальное изучение физико-химических и технологических особенностей процесса термопереработки болотных руд разных типов;

* провести технологическую типизацию и разработать основы экспрессной оценки качества сырья, представленного болотными железными рудами;

-разработать требования к сырью и технические условия на сырье для про­изводства железооксидных пигментов;

* разработать рациональную технологию и технический регламент получе­ния из болотных руд качественных железооксидных пигментов красного и черного цвета;

-изучить возможности использования получаемых пигментов для произ­водства лакокрасочной продукции, поверхностного и объемного окрашивания стрительных материалов

Научная новизна работы состоит в следующем:

-впервые на основе выявленных закономерностей влияния вещественного состава болотных руд РТ на малярно-технические и технологические свойства по­лучаемых пигментов выделено 3 технологических типа руд для получения железо­оксидных пигментов типа сурик, мумия и охра;

- развиты физико-химические аспекты процесса термопереработки болот­ных руд разного качества и установлено, что в процессе структурно-фазовой пере­стройки минералов железа аморфной смеси гетит-гидрогетитовой ассоциации бо­лотных руд в гематит в температурном интервале 350-400°С образуется промежу­точный магнитный минерал маггемит, в дальнейшем самопроизвольно преобра­зующийся в гематит;

-впервые для природных пигментов установлены закономерности влияния модификаторов и окислительно-восстановительных режимов обжига болотных руд на свойства получаемых продуктов и показана реальная возможность получения из местного сырья природных железооксидных пигментов с заданными малярно­техническими свойствами;

-впервые на основе твердофазных реакций с использованием модификато­ров из болотных железных руд получен качественный природный железооксидный пигмент черного цвета.

Практическая ценность работы состоит в следующем:

-установлено допустимое содержание в исходных болотных рудах карбо­натного вещества, при которых получаемые железооксидные пигменты соответст­вуют ГОСТам и ТУ и могут использоваться во всех строительных материалах без ограничения;

-показана возможность использования пигментов с повышенным количест­вом карбоната кальция для поверхностного и объемного окрашивания ряда строи­тельных материалов;

-проведена технологическая типизация сырья, позволяющая оценивать ка­чество получаемых пигментов на самых ранних этапах исследований;

-обоснована возможность использования метода ДТА для определения тех­нологического типа сырья и выбора схемы его термопереработки;

-разработаны технические условия на сырье, представленное болотными железными рудами, для получения железооксидных пигментов типа сурик, мумия и охра;

-показана высокая эффективность применения метода магнетизирующего обжига и последующей электромагнитной сепарации для предварительного обо­гащения болотных руд;

-установлена возможность использования сырья 7 месторождений болот­ных руд РТ для получения железооксидных пигментов типа "Сурик железный", 24 - типа "Мумия сухая" и 14- "Охра железооксидная";

-впервые из болотных руд получен качественный железооксидный пигмент красного цвета с улучшенной дисперсностью и укрывистостью;

-впервые из болотных руд получен черный железооксидный пигмент; -отработана рациональная технология и технический решламент производ­ства железооксидных пигментов красного и черного цвета, на основе которых организовано промышленное производство.

Автор защищает:

-результаты теоретических исследований физико-химических аспектов процесса термопереработки болотных железных руд;

-разработанную технологическую типизацию сырья, представленного бо­лотными железными рудами;

-параметры ТУ на сырье для получения железооксидных пигментов; -экспериментальные данные по отработке рациональной технологии полу­чения железооксидных пигментов с заданными свойствами.

Работа выполнена в соответствии с "Программмой развития минерально­сырьевой базы РТ, рационального использования местного минерально-сырьевого потенциала с внедрением новых методов, техники, технологии добычи и перера­ботки, обоснованием геолого-экономической целесообразности эксплуатации ме­сторождений” (распоряжение N 380 СМ ТАССР от 28.05.1990г), в ходе выполне­ния под руководством автора заданий ТРКЗ и Геолколма РТ по договорам 356/02 "Оценить перспективы территории Республики Татарстан на различные виды ми­неральных пигментов", 472/07 "Оценка ресурсов железоокисных пигментов Рес­публики Татарстан", 472/86 " Оценка промышленного значения проявлений желе­зоокисных пигментов на перспективных площадях Предкамья", работ по поискам, оценке и разведке Березовского, Кзыл-Илинского, Староанзирского, Яковлевско- го, Бурцевского, Старо-Курмашинского и 23других месторождений РТ. Результаты работ послужили основой для Постановления КМ РТ и включения в "Программу структурной перестройки базы строительной индустрии Республики Татарстан" в качестве приоритетного направления создание в Республике собственного произ­водства железооксидных пигментов на основе местного сырья. Работа по железо­оксидным пигментам, в совокупности с разработками по цеолитам и ониксам, удо­стоена Государственной премии РТ в области науки и техники за 1998г.

Апробация работы: Основные положения работы в 1994-2002годах докла­дывались и обсуждались на 20 научно-технических конференциях, совещаниях и съездах различного уровня в гг. Казани, Белгороде, Новосибирске, Воронеже и Санкт-Петербурге.

По теме диссертации опубликовано 35 печатных работ,в том числе 2 моно­графии, 33 статьи и тезиса докладов, защищены ТУ на сырье и временные конди­ции для подсчета запасов и ресурсов железоокисных пигментов РТ, получены 2 ав­торских свидетельства и патента РФ на технологию получения черного железо- окисного пигмента и способ оценки качества болотных железных руд, разработаны технические регламенты производства красных железоокисных пигментов типа "Сурик железный" и «Черного железооксидного пигмента» из местного сырья.

Работа выполнялась на кафедре строительных материалов КГАСА и в от­деле геологии горнотехнического сырья Центрального Научно-Исследовательского Института геологии нерудных полезных ископаемых (ЦНИИгеолнеруд).

Структура и обьем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованных источников из 164 наменований и изложена на 132 страницах машинописного текста. Она включает 34 рисунка, 33 таблицы и 3 приложения.

ОСНОВНЫЕ выводы

1. На основе выявленных закономерностей влияния минерального, химического и гранулометрического состава болотных железных руд РТ на свойства получаемых из них железооксидных пигментов произведена типизация сырья по вещественному составу и выделено 6 типов руд, отличающихся цветом, содержанием гидроксидов железа, органического, карбонатного и глинистого вещества.
2. В ходе детального изучения процесса обжига болотных руд РТ разных типов развиты теоретические представления о физико-химических аспектах термической переработки сырья с низким содержанием гидроксидов железа, высоким содержанием органического и карбонатного вещества. Увеличение в сырье количества органического вещества приводит к образованию промежуточного неустойчивого магнитного продукта маггемита и сдвигу завершения полиморфных превращений оксидов железа в сторону увеличения температур обжига на 150-200°С. Определена негативная роль карбонатного вещества, ухудшающего качество железооксидных пигментов, главным образом вследствие повышения щелочности среды и количества водорастворимых солей.
3. Выделены три основных этапа процесса термопереработки сырья: на первом этапе ярко выражен процесс дегидратации болотных руд ( гетит- гидрогетитовая ассоциация); на втором-полиморфные превращения (фазовые переходы) гидроксидов и оксидов железа; третий- кристаллизация оксидов железа. В общем случае процесс происходит по схеме: гидроксиды железа-> оксид железа альфа- и гамма -фазы -» оксид железа альфа-фазы ( гидрогетигЬгетит-» маггемит+ гематит—>гематит). Показано, что на ход процесса термопереработки болотных руд существенное влияние оказывает окисление (выгорание) органического вещества и диссоциация кальцита (карбонатного вещества).
4. На основе исследований характера изменений физико-химических и малярно-технических свойств разнокачественных руд в широком интервале температурных воздействий, анализа технологических параметров переработки и типа получаемых пигментов, произведена технологическая типизация болотных руд и выделено 3 технологических типа железооксидного сырья: высоко-, средне- и низкокачественное. Для каждого типа сырья определены режимы переработки, ведущие соответственно к получению железооксидных пигментов типа сурик, мумия и охра железооксидная.
5. На основе изучения основных стадий преобразования системы сырье­промежуточные продукты - пигмент и температурных интервалов этих изменений установлено, что термический метод отражает основные физико-химические особенности процесса обжига болотных руд разных типов и характерные для них температуры. В результате разработан способ экспрессной технологической типизации сырья и оценки качества получаемых пигментов по термоаналитическим параметрам метода ДТА.
6. С использованием современных представлений о структурно-фазовых

переходах гидроксидов железа в ходе термопереработки, дано объяснение

изменениям физико-химических и малярно-технических свойств сырья. На основе изучения степени изменчивости 10 основных показателей качества сырья и пигментов, требуемых промышленностью и происходящих в процессе термической переработки составлены технические условия на природное сырье для получения железооксидных пигментов, представленное болотными железными рудами.

1. Установлена возможность повышения качества и регулирования некоторых свойств получаемых из болотных руд железооксидных пигментов изменением окислительно-восстановительных режимов обжига и введением модификаторов’ ведущих к улучшению цвета, дисперсности и укрывистости. Установлена эффективность применения в качестве модификаторов и диспергаторов оксида аллюминия, поваренной соли и стеариновой кислоты ( стеарата натрия).
2. На основе твердофазных реакций с введением модификаторов (поваренная соль и стеарат натрия) при обжиге при температурах около 400°С получены качественные железооксидные пигменты черного цвета, по качеству не уступающие черным синтетическим железооксидным пигментам фирмы «Вауег».
3. Разработаны рациональные ресурсо- и энергосберегающие технологии и технические регламенты производства железооксидных пигментов красного и черного цвета с заданными свойствами. Режимы обжига установлены методом оптимизации на основе изучения особенностей процесса термопереработки по изменениям цвета, содержания хромофора, маслоемкости, укрывистости и учетом энергозатрат.

У 9 2.

1. Отработанная на лабораторном уровне технология получения железооксидных пигментов апробирована на промышленном уровне на АО «Тасма», Казанском кирпичном заводе №2, цехе обжига кирпича ЦНИИгеолнеруд. На основе разработок в п. Лаишево построен завод по производству 1.8-2.0 тыс.т железооксидных пигментов в год.

11 Полученные из природного сырья красные и черные железооксидные пигменты апробированы при производстве лакокрасочных материалов,

поверхностном и объемном окрашивании строительных материалов. Эффективность использования пигментов из местного сырья подтверждена опытными испытаниями окрашенных материалов, технико-экономическими расчетами производства

пигментов, получения лакокрасочных материалов и окрашивания стройматериалов