Свергузова С.В., д-р техн. наук, проф.,
Старостина И.В., канд. техн. наук, доц.,
Сапронова Ж.А., канд. техн. наук, доц.,
Солопов Ю.И., доц.,
Четвериков А.В., аспирант
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА МАСЛОЕМКОСТЬ ПИГМЕНТОВ-НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ХОЖК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ*

pe@intbel.ru

Проведены исследования по оптимизации технологических параметров синтеза железооксидных пигментов-наполнителей на основе отходов обогащения железорудного сырья Лебединского ГОКа методом математического планирования. Синтезированные пигменты-наполнители используются в производстве масляных красок. В результате статистической компьютерной обработки экспериментальных данных получено уравнение регрессии, адекватно описывающее зависимость маслоемкости синтезированных пигментов-наполнителей от изменения температуры, длительности обжига отходов Лебединского ГОКа и массовой доли добавки Na_2CO_3. Построены номограммы, позволяющие анализировать влияние варьируемых факторов на выходной параметр. В качестве оптимальных приняты технологические параметры: температура обжига – 1030 ºС, длительность обжига – 3 час и содержание Na_2CO_3 – 1 мас.%

Ключевые слова: *железооксидные пигменты-наполнители, хвосты обогащения железистых кварцитов, горно-обогатительный комбинат, обжиг, масляная краска, маслоемкость, уравнение регрессии.*

К пигментам-наполнителям относятся природные и синтетические неорганические порошкообразные вещества, отличающиеся низким показателем преломления, что в большинстве случаев включает возможность их использования как самостоятельных пигментов. Возможности использования пигментов-наполнителей [1] широки и разнообразны (рис. 1).

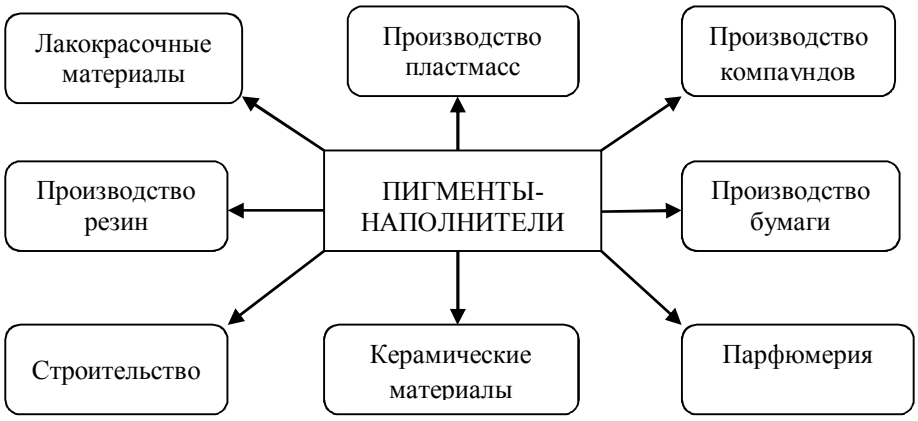


Рис. 1. Области применения пигментов–наполнителей

Пигменты-наполнители вводятся в состав лакокрасочных материалов для удешевления и улучшения многих показателей красочных систем и покрытий. Некоторые наполнители выступают как загустители и структурообразователи, с их помощью устраняется расслаивание и образование плотных осадков при хранении красочных состав. Ряд наполнителей существенно повышают атмосферостойкость, адгезию, водостойкость и твердость покрытий, понижают проницаемость и т.д. [1].

К 2018 г. мировой рынок пигментов, по прогнозам, достигнет 4,4 млн т (14,7 млрд долл.), прирастая в среднем на 4,5 % в год. Основными потребителями пигментированных материалов являются лакокрасочная промышленность и производство пластмасс, на долю которых приходится 43 % и 27 % общего мирового спроса, соответственно.

Учитывая среднегодовые темпы роста производства лакокрасочных материалов в Российской Федерации, что в 2010–2013 г.г. составили 13 %, при этом объем производства увеличился в полтора раза и достиг 21,2 тыс. т, то уровень потребления пигментов будет также стремительно увеличиваться. В настоящее время дефи-

цит пигментов, необеспеченных отечественными производителями, оценивается в 30–70 тыс. т/год [2–4]. Доля импорта достигает 80 % и на 2012 г. исчислялась в размере 35 млн долл. США (рис. 2). При этом среднегодовой темп роста составляет 17 % [5, 6].

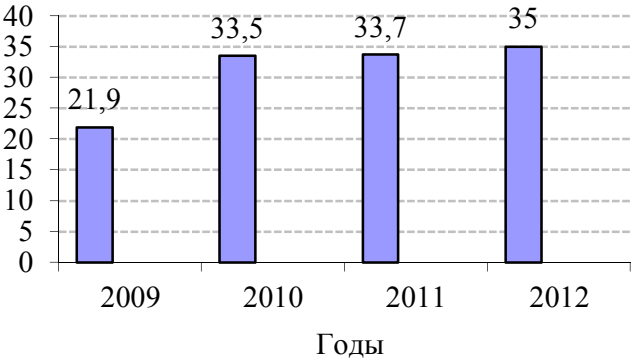


Рис. 2. Импорт пигментов в России, млн долл. США

Особенно остро стоит вопрос производства железооксидных пигментов высокой степени дисперсности для лакокрасочной промышленности.

В Российской Федерации технологические процессы получения железооксидных пигментов основаны, главным образом, на использовании в качестве исходного сырья раствора сульфата железа (II), который может быть получен из: 1) травильных серно-кислых растворов (отходов в прокатном производстве), которые требуют различных предварительных методов очистки от примесей; 2) стальной стружки металлолома путем растворения металла в серной кислоте, с последующим использованием раствора сульфата железа в качестве исходного сырья; 3) окалины – сначала ее восстанавливают до губчатого железа, а затем по схеме 2 используют в качестве сырья; 4) железосодержащих шламов – это еще более затруднительный способ. Все перечисленные способы связаны с большими энергетическими и материальными затратами.

Нами предложено получать железооксидные пигменты-наполнители из отходов горно-обогатительных комбинатов – хвостов обогащения железистых кварцитов (ХОЖК), которые образуются при переработке железной руды и состоят из тонкодисперсных частиц, содержащих около 71 % кварца (SiO_2) и железо общего до 10,24 %.

В нашей работе использовались ХОЖК Лебединского горно-обогатительного комбината (ЛГОК) Белгородской области, содержание частиц по фракциям в которых представлено в табл. 1.

Таблица 1

Фракционный состав ХОЖК ЛГОК, %

Фракция, мм	>60	40-60	20-40	10-20	<10
Содержание	20	35	36	15	5

Удельная поверхность ($S_{уд}$) используемых ХОЖК 332,1 м^2/г, насыпная плотность 1209 кг/м^3, истинная плотность 2740 кг/м^3, pH водной вытяжки – 7,2.

Процесс получения пигментов-наполнителей на основе ХОЖК заключается в предварительном помоле и высокотемпературном обжиге.

Одной из важнейших характеристик пигментов-наполнителей является маслоемкость [1, 5]. Маслоемкость – минимальное количество льняного масла (в г), необходимого для перевода 100 г сухого пигмента-наполнителя в однородную пасту, которая не должна крошиться и растекаться [5].

Для определения маслоемкости ХОЖК высушивали до постоянного веса, растирали до диаметра частиц менее 70 мкм, взвешивали с точностью до 0,01 г, перемешивали стеклянной палочкой с округленным концом с льняным маслом, которое добавляли из микробюретки вместимостью 5 мл периодически по 4-5 капель. Массу тщательно перемешивали после каждой добавки с максимальным усилием, т.е. добивались истирания массы под давлением. Когда образовались неслипающиеся комочки, масло добавляли по одной капле. Образовался большой комок однородный, не крошащийся и не растекающийся.

Маслоемкость, М (в г/100 г), определяется по формуле [7]

$$M = \frac{V \cdot \rho_M}{m_n}, \qquad (1)$$

где V – объем израсходованного масла, мл; ρ_M - плотность льняного масла, 0,778 кг/м^3 при 20 ºС; m_n – навеска пигмента, г.

Нахождение оптимальных параметров технологического процесса для получения пигмента-наполнителя на основе ХОЖК проводилось методом математического планирования. С целью минимизации затрат на получение необоримых данных об исследуемом объекте использовали метод трехфакторного трехуровневого эксперимента. План эксперимента предусматривает учет всех влияющих параметров с тем, чтобы обеспечить максимум точности и уменьшения количества опытов [8].

В качестве независимых переменных были выбраны температура обжига ХОЖК, ºС, длительность обжига, часы, и массовая доля добав-

ки Na_2CO_3 – усилитель цвета, %. Переменной, зависящей от изменения всех трех входящих параметров (отклик) являлась маслоемкость. Результаты исследований обрабатывались с применением методов статистической обработки экспериментальных данных с помощью программы «Statistica 7.0». План эксперимента в кодированных координатах и урони варьирования независимых переменных представлены в табл. 2, 3. Уровни и интервалы варьирования независимых переменных определялись в ходе предварительных исследований.

План эксперимента в натуральных координатах и значения зависимой переменной (отклика) представлены в табл. 4.

Таблица 2

План эксперимента в кодированных координатах

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15_1	15_2	15_3	15_4	15_5	15_6
X_1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
X_2	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	0	0	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
X_3	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	0	0	0	0	-1	1	0	0	0	0	0	0

Таблица 3

Уровни варьирования независимых переменных

Факторы		Уровни варьирования			Интервал варьирования
Натуральный вид	Кодированный вид	-1	0	1	
Температура обжига, ºС	X_1	950	1030	1110	80
Длительность обжига, час	X_2	2	3	4	1
Содержание Na_2CO_3, % от массы ХОЖК	X_3	0,1	1	1,9	0,9

Таблица 4

План эксперимента в натуральных координатах

Температура, ºС (X_1)	Время, час (X_2)	Количество Na_2CO_3, % (X_3)	Маслоемкость, Э, % (Y)
950	2	0,1	22,2
1110	2	0,1	19,0
950	4	0,1	21,2
1110	4	0,1	19,6
950	2	1,9	19,4
1110	2	1,9	22,6
950	4	1,9	18,8
1110	4	1,9	19,8
950	3	1	24,8
1110	3	1	19,4
1030	2	1	18,6
1030	4	1	21,8
1030	3	0,1	19,2
1030	3	1,9	20,6
1030	3	1	23,8
1030	3	1	22,0
1030	3	1	20,6
1030	3	1	21,2
1030	3	1	20,4
1030	3	1	23,8

По результатам экспериментальных данных получено уравнение регрессии, описывающее зависимость маслоемкости от изменения температуры, длительности обжига и массовой доли добавки Na_2CO_3:

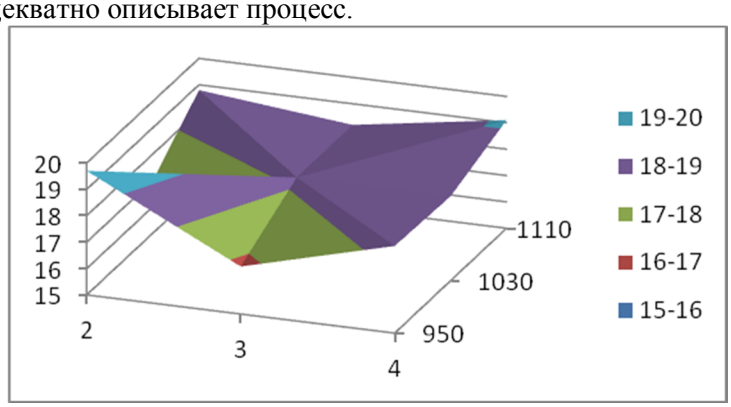
$$Y = 18{,}45 - 22{,}73\cdot10^{-7}X_1^2 + 20{,}54\cdot10^{-4}X_1X_2 - 27{,}41\cdot10^{-4}X_1X_3 - 40{,}16\cdot10\text{-}^{2}X_2^2 + \\ + 54{,}52\cdot10^{-2}X_2X_3 + 58{,}58\cdot10^{-2}X_3^2, \quad (2)$$

где Y – маслоемкость, %; X_1 – температура обжига ХОЖК, ºС; X_2 – время обжига ХОЖК, час; X_3 – содержание Na_2CO_3,% от массы ХОЖК.

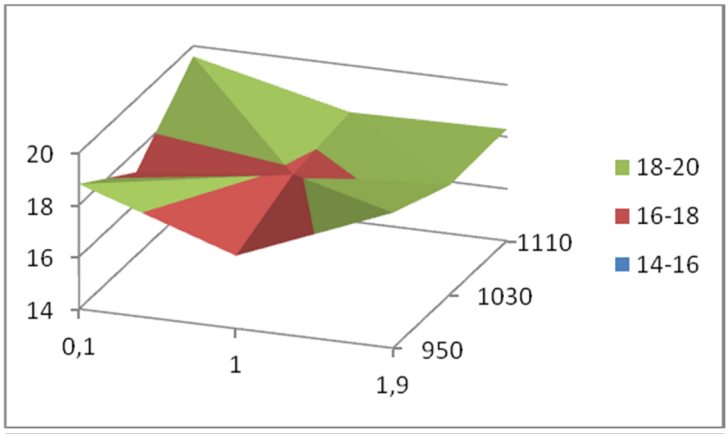
Проверку адекватности модели изучали по разности между экспериментальным значением и значением отклика (Y), рассчитанным по уравнению в некоторых точках факторного пространства. Для данного уравнения проверка адекватности проводилась по критерию Фишера, полученное расчетное значение критерия

Фишера меньше табличного значения, следовательно, уравнение адекватно описывает процесс.

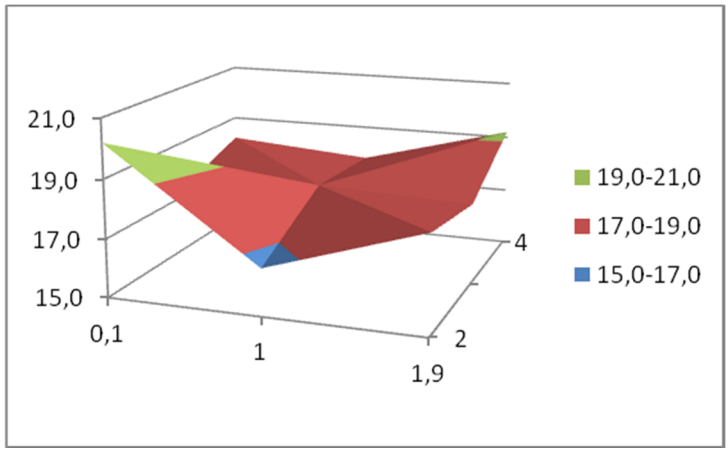
Поверхности отклика представлены на рис. 3.



а)



б)



в)

Рис. 3. Поверхности отклика при изменяющихся параметрах: длительности и температуры обжига (а), доли добавки Na_2CO_3 и температуры обжига (б), доли добавки Na_2CO_3 и длительности обжига (в)

Из рис. 3 следует, что экстремум функции Y в зависимости от температуры, длительности обжига и массовой доли добавки Na_2CO_3 наблюдается при t° 1030 °С, τ = 3 час, массовой доли Na_2CO_3 = 1 %.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Белгородской области в рамках научного проекта № 14-41-08054 р_офи_м.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. Изд. 4-е, перераб. и дополн. М.: Химия, 1974. 656 с.

2. Кочергин А.В., Краснобай Н.Г. Состояние рынка железооксидных пигментов и пигментированных наполнителей и перспективы использования природного сырья // Лакокрасочные материалы и их применение. 2003. № 1. С. 3–14.

3. Мирзаев Г.Г., Иванов Б.А., Щербаков В.М, Проскурянов Н.М. Экология горного производства. М.: Недра, 1991. 320 с.

4. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. Т. 1. М.: Изд. Н. Бочкаревой, 2003. 917 с.

5. Дугуев С.В., Иванова В.Б. Практические аспекты импортозамещения пигментирующих материалов в строительной отрасли России // Строительные материалы. 2015. № 6. С.61–64.

6. Мировой рынок пигментов растет. [Электронный ресурс]. Режим доступа - http://krata.ru/component/content/article/3-newsflash/256-2013-12-12-04-22-13.pd. Дата обращения (18.03.2016).

7. ГОСТ 21119.8-75. Общие методы испытаний пигментов и наполнителей. Определение маслоемкости. М.: Изд. Стандартов, 1976. 5 с.

8. Илюшина С.В. Методы оптимизации технологических процессов // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, №8. С. 323–327.

Sverguzova S.V., Starostina I.V., Sapronova Zh.A., Solopov Yu.I., Chetverikov A.V.

RESEARCH OF INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL FACTORS ON TO OIL-ABSORPTION OF LOADING PIGMENTS ON BASIS OF REFINEMENT TAILINGS OF CARBONATE-FACIES IRON FORMATION, USING THE METHODS OF MATHEMATICAL STATISTICS

Researches on optimization of technological parameters of iron-oxide loading pigments synthesis on basis of wastes of treatment of iron ore raw materials of Lebedinsky MPP have been conducted by method of mathematical planning. The synthesized loading pigments are used in production of oil paints. As a result of statistical computer processing of experimental data, the regression equation, describing dependence of oil-absorption of the synthesized loading pigments on change of temperature and duration of baking of waste of Lebedinsky MPP and a weight content of Na_2CO_3 additive has been received. The nomograms, allowing to analyze influence of the varied factors on the way out parameter have been constructed. As optimum technological parameters, baking temperature – ºC, baking duration – hour and the content of Na_2CO_3 – weight content, % have been accepted.

Key words: *iron-oxide loading pigments, refinement tailings of carbonate-facies iron formation, mining and processing plant, baking, oil paint, oil-absorption, regression equation.*

Свергузова Светлана Васильевна, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Промышленной экологии.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: pe@intbel.ru

Старостина Ирина Викторовна, кандидат технических наук, доцент кафедры Промышленной экологии.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: starostinairinav@yandex.ru

Сапронова Жанна Ануаровна, канд. техн. наук, доцент кафедры Промышленной экологии.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: pe@intbel.ru

Солопов Юрий Иванович, доцент кафедры Информационных технологий.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Четвериков Александр Владимирович, аспирант кафедры Информационных технологий.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.