

Jacek WĘGLARCZYK

Paweł ZIOB

NOWY PIGMENT ŻELAZOWY

Streszczenie. W artykule przedstawiono podstawowe surowce, rodzaje oraz sposób otrzymywania pigmentów żelazowych w Polsce. Ze względu na istniejący deficyt w produkcji oraz duże zapotrzebowanie na tego rodzaju pigmenty, zaproponowano surowiec oraz technologię otrzymywania nowego pigmentu żelazowego. Technologia otrzymywania pigmentu opiera się na takich operacjach przerobczych, jak: kruszenie, mielenie oraz klasyfikacja. Otrzymany w wyniku przeróbki hematytu pigment wykazuje bardzo dobre własności i mógłby w znacznym stopniu uzupełnić asortyment pigmentów żelazowych na rynku, jak również ograniczyć ich kosztowny import.

W aspekcie technologii wytwarzania oraz stosowanych surowców, nie ma różnicy pomiędzy wypełniaczem a pigmentem w odniesieniu do farb i lakierów. Zastosowanie oczywiście jest różne, tym niemniej jedne i drugie są w większości konkretnych przypadków surowcem deficytowym, szczególnie w przemyśle farb i lakierów. Tak jest też w przypadku pigmentów żelazowych, czyli czerwień, czerni lub żółci żelazowej [1].

Czerwień żelazowa strącana, w roku 1987, była importowana w ilości 1700 ton, za kwotę ok. 0,5 mln dolarów. Jest ona podstawowym składnikiem farb podkładowych antykorozyjnych (minii). Zapotrzebowanie na czerwień żelazową, zgłoszone w roku 1987, wynosi ok. 5000 ton.

SUROWCE DO PRODUKCJI PIGMENTÓW ŻELAZOWYCH

Wymienione pigmenty są tlenkami żelaza:

- czerwień żelazowa - α - Fe_2O_3 ,
- czern żelazowa - Fe_3O_4 ,
- żółcień żelazowa - α - $Fe_2O_3 \cdot H_2O$.

Pigmenty te charakteryzują się dobrymi własnościami krycia i nadania barwy, są odporne na działanie światła i atmosfery. Nie rozpuszczają się w wodzie i spoiwach organicznych lub nieorganicznych, często nazywane są inertnymi (nie mają aktywnych właściwości antykorozyjnych) i oprócz podkładów znajdują także zastosowanie do farb i emalii nawierzchniowych.

Ze względu na dużą odporność na działanie kwasów, zasad, siarkowodoru i dwutlenku siarki, stosowane są do farb i emalii chemooodpornych. W farbach antykorozyjnych łączone są z pigmentami przeciwdrożdżowymi (minia ołowiowa, pył cynkowy, biel cynkowa lub tytanowa itp.) [2].

Podstawowym surowcem do produkcji pigmentów żelazowych jest getyt. Getyt $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (uwodniony tlenek żelaza) ma teoretyczną zawartość Fe około 63%. Krystalizuje w układzie rombowym. Tworzy kryształy o pokroju włóknistym, igiełkowatym, formy naciekowe o budowie promienistej, a także skupienia słabo związane: gąbozaste, ziemiste, proszkowe. Ma barwę brunatną z żółtym odcieniem, gęstość 4-4,4 g/cm^3 , a jego twardość w skali Mohsa wynosi 4,5 do 5,5.

Skupienia rudne, złożone z uwodnionych tlenków żelaza głównie getytu i limonitu oraz domieszek kwarcu, minerałów ilastych i węglanów, noszą nazwę żelaziaków brunatnych. Rudy brunatne występują przede wszystkim w strefie wietrzenia, tworząc tzw. czapy wietrzeniowe na złożach pierwotnych i są najbardziej rozpowszechnionym gatunkiem rud żelaza [3].

W Polsce istnieją dwa główne obszary wietrzeniowych rud żelaza. Pierwszy znajduje się na obszarze Górnego Śląska (Bytom, Tarnowskie Góry, Miasteczko Śląskie). Są to rudy getytowo-limonitowe. W chwili obecnej główne złoża zostały wyeksploatowane, a pozostałe małe gniazda nie mają znaczenia przemysłowego.

Drugi obszar występowania getytu, to pas Tychowski na północnym obrzeżu Gór Świętokrzyskich. Rudy te eksploatowano w Tychowie, a produkcję przerwano w 1969 r. ze względów ekonomicznych [4].

W chwili obecnej producent pigmentów żelazowych nie dysponuje więc możliwościami systematycznego otrzymywania surowców, co zmusza go do korzystania z innych źródeł tlenków żelaza.

PRODUKCJA PIGMENTÓW ŻELAZOWYCH

Praktycznie, monopolistą w produkcji tych pigmentów są w chwili obecnej Kieleckie Zakłady Farb i Lakierów w Bliżynie. Produkują one, między innymi, następujące ich typy:

1. Pigment typu BH, wykonywany z tlenków żelaza otrzymywanych jako odpady w procesie wytrawiania blach w Hucie im. Lenina w Krakowie. Cykl produkcji pigmentu jest następujący:

- mieszanie - w mieszalniku neutralizowany jest za pomocą amoniaku kwaśny odczyn surowca,
- mielenie - w dezintegratorze.

Planowana produkcja roczna wynosi 1200 ton. W chwili obecnej, wg oceny zakładu, produkcja zakładu zaspokaja potrzeby krajowe w około 10%.

Ze względu na tak niską produkcję, całość otrzymywanego pigmentu na skutek uzgodnień resortowych kierowana jest do przemysłu farb i lakierów. Wielkość produkcji ograniczona jest ilością surowca, którego nie jest w stanie dostarczyć w požądanej wielkości Nowa Huta. Zakład eksportuje około 50 ton pigmentu BH do Jugosławii, uzyskując około 700 dolarów za tonę. Cena krajowa wynosi 110 zł/kg (1987), przy czym jest ona ceną umowną w obrębie przemysłu farb i lakierów. Gdyby zakłady mogły sprzedawać pigment innym kontrahentom krajowym, mogłyby uzyskiwać wyższe ceny.

2. Pigment typ B-92 wykonywany z surowców odpadowych z Zakładów CHEMI-TEX Bydgoszcz i Kopalni "Andrzej" w Żarowie. Surowce te zawierają około 60-70% tlenków żelaza.

Cykl produkcji pigmentu jest następujący:

- suszenie surowca w suszarkach,
- mielenie w dezintegratorze kółkowym,
- prażenie w temperaturze 700-750°C,
- mielenie w młynie pierścieniowo-rolkowym Loescha,
- odbiór materiału w okłonie i na filtrze tkaninowym.

Produkcja roczna około 3500 ton, co według oceny zakładu zaspokaja około 80% potrzeb. Zaspokojenie całościowe potrzeb wymagałoby zwiększenia dostaw surowca.

Zastosowanie pigmentu B-92 - do produkcji taśm przenośnikowych, w przemyśle gumowym (Wolbrom, Bytom).

Cena pigmentu: 80 zł/kg (1987).

3. Czerwień żelazowa STB, czern żelazowa. Surowcem ma być siarczan żelazowy, będący produktem odpadowym z hut żelaza.

Cykl produkcyjny (zaprojektowany przez IPTiF Gliwice):

- węzeł sporządzania roztworu siarczanu żelazowego (dozowniki amoniaku, odstojniki sedymentacyjne),
- odwadnianie - prasy ciśnieniowe,
- suszenie - suszarka rozbryzgowa,
- prażenie - piec obrotowy,
- mielenie - dezintegratory,
- separator powietrzny,
- młyn kółkowy firmy ALPINE.

Planowana produkcja roczna 1300 ton nie została osiągnięta na skutek trudności technologicznych.

Ceny czerwienu STB-630 zł/kg (1987), czerni żelazowej - 535 zł/kg (1987).

Można więc stwierdzić, że produkcja pigmentów żelazowych w żadnym z typów nie pokrywa zapotrzebowania, a w niektórych przypadkach (czerwień żelazowa) - praktycznie nie istnieje. Wynika to zarówno z braków surowca, jak i trudności technologicznych.

OCENA PIGMENTÓW PROPONOWANYCH JAKO ZAMIENNIKI

W ramach niniejszego opracowania podjęto próbę wykorzystania dostępnego na bieżąco materiału jako zamiennika odpadowych tlenków żelaza. Charakterystyka materiału.

Hematyt - z Zakładu Przygotowania Rud w Sławkowie w trzech odmianach:

- krzyworośka - ozn. R,
- brazylijska - ozn. B,
- indyjska - ozn. I.

Praktycznie, wszystkie trzy typy rudy znajdują się stale na składowisku w Sławkowie w ilościach znacznie przekraczających zapotrzebowanie przemysłu farb i lakierów. Hematyt powyższy dostarczany być może w klasie 0-6 mm.

Hematyt Fe_2O_3 (żelaziak czerwony, bluszcz żelaza) - teoretycznie zawiera około 70% Fe. Rzadko zawiera domieszki izomorficzne innych pierwiastków (Ti, Mg). Odmiany krystaliczne noszą nazwę jw., odmiany proszkowe, sypkie nazywane są śmietaną hematytową. Hematyt posiada barwę stalowoszarą do czerwonej (jedynie odmiany ziemiste, drobno sproszkowane mają barwę intensywnie czerwoną). Twardość hematytu wynosi 5,5 do 6,5 w skali Mohsa, gęstość 3,6 do 5,6 g/cm^3 , jest niemagnetyczny.

Hematyt tworzy utwory zbite, kryptokrystaliczne masy ziemiste, skupienia o budowie promienisto-włóknistej, blaszkowej itp. Wskaźnik Bonda - 14,30 J/kg. W Polsce hematyt występuje w Rudkach (G. Świętokrzyskie) i zawiera 45-52% Fe [3].

TECHNOLOGIA PRODUKCJI PIGMENTU HEMATYTOWEGO

Technologia ta charakteryzuje się pewnymi uproszczeniami ciągu w stosunku do układu stosowanego do produkcji czerwieni STB, pigmentów BH i B-92. Ciąg technologiczny składa się jedynie z węzła rozdrabniania i (lub) klasyfikacji. Przy właściwym ustawieniu (optymalizacji) węzła mielenia, może praktycznie nie zachodzić potrzeba klasyfikacji.

Układ A

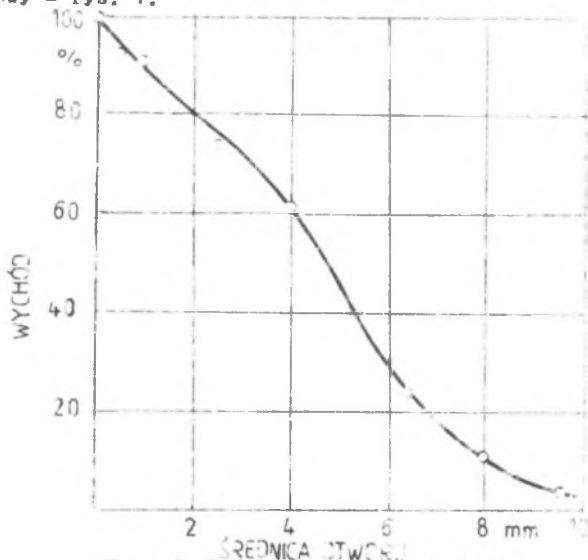
Młynek laboratoryjny bębnowy mielenia wstępnego 246 x 294 mm oraz młynek bębnowy domielający 300 x 300 mm.

Po zoptymalizowaniu działania młynków otrzymano żądany produkt w klasie 0-40 um w ekonomicznie uzasadnionym czasie. Mielenie odbywało się porcjowo na sucho.

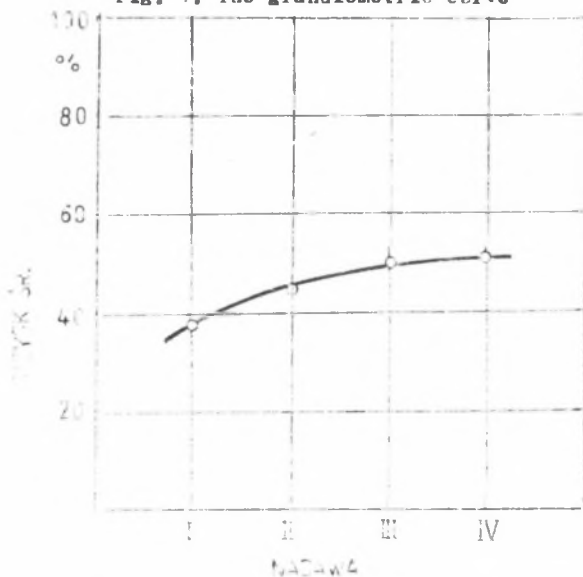
Układ B

Młynek udarowy laboratoryjny produkcji BZMPT - kruszenie wstępne, de-
zintegrator kołkowy jedorzędowy produkcji VEB NOSSENER MASCHINENBAU (DDR)
- mielenie.

Material surowy - rys. 1.

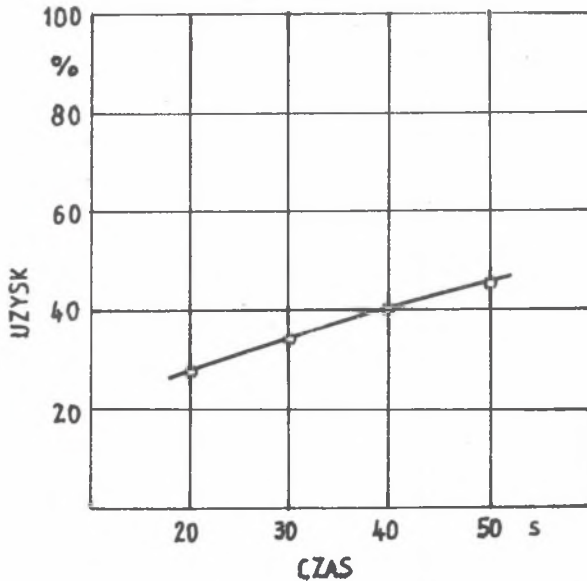


Rys. 1. Krzywa składu ziarnowego
Fig. 1. The granulometric curve



Rys. 2. Wpływ granulacji nadawy na uzysk produktu - 60 m

Rys. 2. The influence of food granulation on product obtaining - 60 m



Rys. 3. Wpływ czasu mielenia na uzysk produktu - 60 μm (przykładowy dla nadawy I)

Fig. 3. The influence of residence time on product obtaining - 60 μm (exemplary for food I)

Nadawa	I kl. - 250 μm - 60%	kl. 250 - 1000 μm - 40%
	II kl. - 250 μm - 70%	kl. 250 - 1000 μm - 30%
	III kl. - 250 μm - 80%	kl. 250 - 1000 μm - 20%
	IV kl. - 250 μm - 90%	kl. 250 - 1000 μm - 10%

Przykładowe wyniki mielenia podano na rys. 2 i 3.

OCENA PRZYDATNOŚCI PIGMENTU HEMATYTOWEGO

Celem dokonania analizy porównawczej jakości produkowanych obecnie pigmentów BH, B-92, oznaczono niektóre, ważne z punktu widzenia przemysłu farb i lakierów własności pigmentów, zgodnie z normą BN-85/6046-14 "czerwień żelazowa".

Autorzy dziękują p. J. KAMIŃSKIEJ oraz mgr. A. TARNAWSKIEMU z IPTiF Gliwice, za wykonanie powyższych analiz.

W tabeli 1 podano wyniki ekspertyzy.

Wszystkie badane hematyty mają rozdrobnienie wystarczające do stosowania w farbach podkładowych i nawierzchniowych. Również wartość liczby olejowej wskazuje na ich dobrą jakość. Mają jednak niską zdolność barwienia, mogą więc być stosowane w farbach gruntowych lub obok innego pigmentu barwiącego w farbach nawierzchniowych. "Najlepsze własności ma hematyt R

Analiza porównawcza jakości pigmentów otrzymanych na bazie hematytu
z pigmentami BH i B-92

	B-92	BH	I	R	B
Liczba olejowa ^{x)}	15	25	10,1	8,7	8,6
Pozostałość na sicie m %	0,3	0,5	0,0	0,0	0,0
pH zawiesiny wodnej	5,5	6,3	8,0	7,6	7,8
ziarna max.	-	-	45,0	45,0	37,5

^{x)} Definicję liczby olejowej podano w [1]. Ogólnie można powiedzieć, że im niższa liczba olejowa, tym lepszy wypełniacz.

(krzyworoski): można nim zastąpić całkowicie produkowaną obecnie ze szlamów porodukcyjnych czerwień BM".

Hematyty mają poszukiwaną barwę brązową i mogą znaleźć szerokie zastosowanie w farbách emulsyjnych i alkidowych.

PODSUMOWANIE

- Wypełniacz (pigment) na bazie hematytu, dorównuje, a nawet przewyższa produkowane obecnie pigmenty BH, B-92. Wdrożenie go do produkcji przemysłowej mogłoby zlikwidować częściowo deficyt czerwieni i czerni żelazowej oraz dać duże oszczędności w ramach technologii.

- Technologia produkcji pigmentu hematytowego jest prostsza, niż produkowanych obecnie czerwieni BH, B-92 i STB. Nie występuje bowiem węzeł "odkwaszania" produktu - nie jest to potrzebne. Uzyskiwane są więc znaczne oszczędności na uproszczeniu ciągu technologicznego i zlikwidowaniu zanieczyszczenia środowiska. Aktualnie stosowane technologie mają tę przewagę, że bazują na surowcach odpadowych.

- Proponowana technologia jest prosta, bazuje na polskich, ogólnie dostępnych maszynach. Wymaga ona jednakże dopracowania i optymalizacji eksploatacyjnej, m.in. zastąpienie młynka kołkowego jednorzędowego wielorzędowym, określenia wydajności optymalnej itp.

- Należy przeprowadzić badania wypełniacza w farbie, dokonać analizy ekonomicznej, opracować projekt procesowy i przystąpić do wdrożenia produkcji wypełniacza na bazie hematytu.

LITERATURA

- [1] Węglarczyk J., Ziob P.: *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, Nr 3, 4, 549, 1988.
- [2] Praca zbiorowa: J. Andziak, Białostocka H. i in.: *Powłoki malarsko-lakierownicze*, WNT Warszawa, 1983.
- [3] Praca zbiorowa: Bes T., Blaschke W. i in.: *Poradnik Górnika*, Wydawnictwo "Śląsk" Katowice, 1976.
- [4] Praca zbiorowa: Ney R. i in.: *Surowce mineralne Polski*, Nauka - Gospodarka, Ossolineum Wrocław, 1983.

НОВЫЙ ЖЕЛЕЗИСТЫЙ ПИГМЕНТ

Резюме

В статье представлено основные сырьё, виды а также способы получения железистых пигментов в Польше. В связи с существующим дефицитом в производстве а также о большим спросом на пигменты этого рода, предложено возможность употребления сырья и технологию получения нового железистого пигмента. Технология получения пигмента опирается на такие основные операции, как: дробление, мельчение и классификация.

Полученный путём переработки гематита пигмент отличается очень хорошими свойствами и может в значительной степени дополнить ассортимент железистых пигментов на рынке, а также ограничить их дорогостоящий импорт.

A NEW FERRIC PIGMENT

Summary

The article presents the fundamental raw-materials, kinds and the way of obtaining the ferric pigments in Poland. Because of the existing shortage in the production and a great demand for this sort of pigments a new raw-material as well as technology of obtaining a new ferric pigment have been suggested. The technology is based on such processing operations as: crushing, grinding and classification. The pigment obtained from the hematite preparation process shows very good properties and it could replenish the choice of the ferric pigments as well as reduce their expensive importation.