



УДК 553.611.4. 004.14 (470.41)

В.П. Арютина, З.А. Камалова, И.В. Дьячков, Н.Г. Егорова, Т.И. Войнова

ПРИРОДНЫЕ ПИГМЕНТЫ РАЗНОГО ТИПА ИЗ МЕСТНОГО СЫРЬЯ

Устойчивый рост объемов потребления пигментов в России, связанный со стабилизацией в лакокрасочной промышленности и значительным увеличением масштаба их использования при производстве строительных материалов, повлекло повышенное внимание к природным пигментам, повысил роль местной сырьевой базы.

Минеральные пигменты представляют собой цветные горные породы и минералы, способные после несложной обработки в сочетании со связующими придавать окрашиваемым поверхностям и материалам устойчивую окраску. Они отличаются яркостью, однородностью и устойчивостью окраски, долговечностью и стойкостью по отношению к природным и техногенным воздействиям, хорошей технологичностью, низкой стоимостью и широкой территориальной распространенностью.

Основные потребители пигментов Республики Татарстан используют, главным образом, собственные искусственные и привозные природные пигменты. Лакокрасочная и строительная отрасли Республики по разным оценкам используют в год порядка 3,7-4,1 тыс. т пигментов при производстве красок и эмалей для строительно-отделочных работ, окрашивании строительных материалов и изделий (цветные бетоны и цементы, облицовочная и песчано-цементная плитка, гипсоблоки, силикатный кирпич, ПВХ-линолеум и др.).

Создаваемая в последние годы в РТ минерально-сырьевая база природных пигментов железоксидного типа ориентирована преимущественно на лакокрасочную промышленность при годовой мощности производства около 1,6-1,8 тыс. т пигментов. Она практически полностью удовлетворяет потребности Республики Татарстан в железоксидных пигментах типа сурик, мумия и охра. Для их производства в различных районах РТ разведано и оценено около 20 месторождений болотных железных руд, основная часть которых находится в Предкамье [3] и Восточном Закамье [4]. Болотные руды Березовского, Кзыл-Илинского, Староанзирского, Калининского и других месторождений Татарстана оранжевых и буровато-оранжевых цветов пригодны для получения качественных пигментов коричнево-красной гаммы цветов. Из сырья с содержанием оксида железа от 12-15 до 70-73% получены пигменты типа сурика и мумии, отличающиеся высокой укрывистостью (20-30 г/м²) и низкой маслосемкостью (20-35%); по всем ГОСТируемым параметрам они не отличаются от аналогичных железоксидных пигментов, получаемых из окисленных железных руд. Производство железоксидных пигментов из болотных руд осуществляется простым обжигом сырья при

температурах 700-900 °С и последующим измельчением продукта до размера частиц 1-5 мкм [2].

Установленные запасы и ресурсы болотных руд Республики Татарстан в количестве более 130 тыс. т при современных объемах потребления способны обеспечить лакокрасочную промышленность РТ в железоксидных пигментах в течение 25-30 лет. Получаемые пигменты также апробированы для окрашивания различных строительных материалов. Введение железоксидных пигментов в количестве до 7-10% не ухудшает основных эксплуатационных свойств окрашиваемых продуктов. Они позволяют производить как поверхностное, так и объемное окрашивание строительных материалов.

Пигменты для окрашивания строительных материалов должны обладать высокой красящей способностью и дешевизной; сырье для их производства должно характеризоваться хорошей технологичностью, а месторождения должны быть приближены к базам стройиндустрии.

На основе геологических предпосылок, исследования вещественного состава, цветовых, малярно-технических и технологических характеристик горных пород и минералов РТ выделен ряд пород, пригодных для использования в качестве сырья для получения природных пигментов. Это, в первую очередь, известняки и гипсы, обладающие белым или близким к нему цветом, богатые оксидами и гидроксидами железа глины, доломитовая и известняковая мука, цветные пески, характеризующиеся желтыми, зелеными, коричневыми и красными цветами, соответственно относимые к карбонатному, сульфатному, глинистому и кремнеземистому типам минеральных пигментов. Наибольшие возможности использования для окрашивания строительных материалов связаны с качественными и дешевыми минеральными пигментами глинистого и кремнеземистого типов.

Глинистые пигменты представляют собой различные по составу цветные глины, хромофором которых являются оксиды и гидроксиды железа и марганца, а также органическое вещество, присутствующее в количествах от 3-5 до 18-20%, редко больше. Среди верхнепермских отложений в качестве сырья для производства пигментов выделены цветные глины желтых, розовых, коричневых, красных, фиолетовых и других цветов, широко развитые по всей территории Татарстана. Обычно это жирные, плотные слабопесчаные глины с содержанием Fe₂O₃ порядка 7-18%, причем значительная его часть связана с железистыми минералами (гетит, гематит, гидрогетит), тонко и равномерно распределенными в породе. Чебаксинское (Высокогорский район), Куктякинское



(Азнакаевский), Менчинское (Октябрьский), Краснополяское (Тетюшский) и многие другие проявления цветных глин РТ, пригодные для использования в качестве глинистого пигмента, характеризуются неглубоким залеганием продуктивных пород (до 2,5 - 3,0 м); мощность их составляет от 0,4-0,7 м до 3-5 м. Они отличаются неплохими малярно-техническими свойствами: маслосъемность 25-45%, укрывистость 60-130 г/м², красящая способность 1:30 – 1:80 [1].

Технология получения глинистых пигментов из глинистых пород проста: просев или мокрая сепарация, реже обжиг или простой помол. Испытания показали возможность использования глинистых пигментов РТ для производства силикатных, масляных, пентафталевых и художественных красок, изготовления цветных паст и шпатлевок, замазок, цветной штукатурки. Для окрашивания строительных материалов пригодны, в первую очередь, глины с незначительной долей монтмориллонитовой составляющей.

В качестве глинистых пигментов были апробированы темно-серые, голубоватые, зеленые и серовато-черные верхнеюрские и нижнемеловые глины юго-западных районов РТ, а также коричневые, зеленые и черные неогеновые глины различных районов Татарстана. Обычно это безызвестковистые, жирные и пластичные глины, содержащие до 8-15% оксидов железа и марганца, до 10-15% тонкорассеянного органического вещества. Полученные из них пигменты характеризуются удовлетворительными малярно-техническими характеристиками: несколько повышенной маслосъемностью (до 40-50%), средней и низкой укрывистостью (80-150 г/м²); выкраски имеют мягкие и бледные зеленые, черные и коричневые цвета. Пигменты могут найти применение, главным образом, при получении художественных красок, пластилина, цветных карандашей, замазок, менее - для получения красок и окрашивания строительных материалов.

Широко развитые в РТ глинистые породы четвертичного возраста для использования в качестве пигментов имеют значительно меньшие перспективы. Представлены они глинами и суглинками бурого, желтовато-бурого, светло-коричневого или буровато-красного цвета. Это плотные, вязкие, пластичные глины с содержанием оксидов или гидроксидов железа 3-7%. Среди них встречаются темно-красные практически беспесчаные, жирные на ощупь глины с повышенным содержанием оксидов железа. Получаемые из них пигменты характеризуются средней укрывистостью (70-135 г/м²) и маслосъемностью (до 40-60%). Они могут быть использованы для изготовления акварельных и художественных красок, окрашивания некоторых строительных материалов.

Кремнеземистый тип пигментов на территории Татарстана имеет более ограниченное распространение. Сырье для их получения представлено глауконитсодержащими песками нижнеюрско-

верхнемелового возраста и верхнепермскими в той или иной степени ожелезненными песками. Ожелезненные пески установлены на Ныртинской (Сабинский район), Мальцевской (Елабужский), Пустынской (Зайнский) и ряде других площадей. Содержание оксида железа в полученных пигментах изменяется от 8-12 до 17-21%, мощность их колеблется от 0,2-0,7 м до 1,5-2,0 м, маслосъемность - от 20 до 35%, укрывистость - от 60 до 120 г/м².

Глауконитсодержащие породы верхнеюрского-нижнемелового возраста развиты на крайнем юго-западе РТ. Глауконит, как минерал-хромофор, содержится в песчано-алевритовых породах, переслаивающихся фосфоритами. Отдельные прослои глауконитовых песков темно-зеленого цвета мощностью от 0,3 до 0,8-1,3 м пригодны для производства кремнеземистых пигментов зеленого цвета. Из-за низкого содержания глауконита (до 30-40%) породы светлой чуть зеленоватой окраски и малого содержания Fe₂O₃ в исходном состоянии не пригодны для использования в качестве пигмента. Глауконитовые пески довольно хорошо обогащаются путем отмучивания или способом электромагнитной сепарации; несколько хуже обогащаются глауконитсодержащие песчаники. Полученный концентрат содержит до 60-80% глауконита, 9-15% оксида железа; выход концентрата составляет 40-65%. Красящие свойства глауконитовых пигментов вполне удовлетворительные: небольшая маслосъемность (25-45%) и средняя укрывистость (90-145 г/м²). Они пригодны для производства масляных, клеевых, силикатных и художественных красок, окрашивания силикатных и гипсовых плиток, цемента, бетона и ПВХ-линолеума [4].

В качестве белого пигмента (строительной побелки) обычно широкое применение находят мел, известняки и доломиты, реже - гипсы. В пределах территории Татарстана подобные карбонатные породы развиты довольно широко. В то же время, для производства побелочной извести пригодно сырье только некоторых районов республики, включая порядка 30 месторождений известняков и доломитов. Сырье позволяет получить в большинстве случаев воздушную маломagneзиальную быстрогасящуюся известь 2-3 сорта. Месторождений и проявлений известняков, пригодных для производства высокосортной воздушной кальциевой извести, практически единицы. Для обжига на известь пригодны карбонатные породы, отличающиеся высокой чистотой состава (более 90% CaCO₃), дисперсностью (частицы более 0,005 мм должны составлять менее 1%) и отсутствием глинистых и песчаных примесей. Для получения извести 1 сорта известняки должны содержать при этом глинистые и песчаные примеси не более 3%.

Для производства строительной извести 1-3 сорта в Республике Татарстан разрабатывались или подготовлены для эксплуатации Камаевское, Чепчуговское, Бондюжское, Каркалинское, Мамадышское, Набережно-Морквашиновское и другие месторождения; сырье ряда других месторождений известняков различных районов РТ. Это серые, желтовато-



серые и серовато-белые, довольно однородные и выдержанные по химическому составу, и в первую очередь CaCO_3 , породы мощностью до 2,5-8,0 м. Обычно они отличаются высоким содержанием оксида кальция (порядка 90-95% CaCO_3); низким MgCO_3 , незначительным количеством терригенных компонентов и других нерастворимых примесей. Сырье 14 месторождений известняков пригодно для получения извести 1-2 сорта (CaCO_3 более 90%). Полученный белый пигмент характеризуется средней укрывистостью (на клею - 30-60 г/м², на масле - 230-270 г/м²) и маслосемкостью (25-35%). Побелочная известь апробирована в качестве клеевой и силикатной красок, для побелки и окрашивания внутри помещений, внешних декоративных побелок, особенно в сочетании с цветными пигментами. По основным показателям они не уступают краскам, произведенным на основе привозной извести, что позволяет проектировать и организовать производство побелочной извести в значительно больших, чем в настоящее время, масштабах.

Карбонатные породы, разрушенные до состояния муки, особенно ожелезненные, также представляют интерес для использования в качестве карбонатного пигмента. Доломитовая мука представляет собой глинисто-карбонатную порошкообразную породу, окрашенную оксидами железа в желтые и кремновые цвета различных оттенков. В зависимости от содержания Fe_2O_3 , изменяющегося от 10-14% до 65-70%, окраска доломитовой муки изменяется от светло до темно-желтой, кремновой, коричневатой и красновато-желтой. Доломитовая мука Лаишевского, Чепчуговского, Сорочьегогорского и других месторождений Зеленодольского, Приказанского, Лаишевского, Рыбнослободского районов Предкамья содержит до 14-19% Fe_2O_3 и 25-30% CaCO_3 и имеет желтовато-серую окраску, характеризуется средней укрывистостью (100-130 г/м²) и маслосемкостью (25-35%), красящая способность ее 1:45 - 1:110.

Сильно ожелезненная доломитовая мука используется как качественный карбонатный пигмент "карбонатная охра". Карбонатные охры ряда проявлений Тетюшского района (Сюкеевское, Атрясинское) с содержанием Fe_2O_3 порядка 45-60% представляют собой рыхлую порошкообразную массу желтого и кремново-желтого цвета, состоящую из значительного количества агрегатов гидрооксидов железа (гетит и гидрогетит составляют до 40-75% всей массы) и содержащую до 30-35% отдельных мелких зерен доломита. Карбонатная охра характеризуется хорошей красящей способностью (укрывистость на масле составляет 40-60 г/м², на клею - 15-40 г/м²) и маслосемкостью (20-35%). Получение карбонатной охры производится обычно простым просевом через сито и истиранием до требуемого размера частиц. Пигмент апробирован для получения силикатных красок, окрашивания цемента, бетона, силикатного кирпича; с клеевыми связующими в качестве цветной побелки и как художественная краска.

В качестве белого пигмента вместо мела и извести для побелок в ряде случаев возможно применение гипса, запасы которого в Республике Татарстан значительны. Измельченные чистые белые разновидности гипса с успехом апробированы в качестве разбавителя цветных пигментов при производстве лаков и красок. Водный раствор гипса Камско-Устьинского, Сюкеевского, Шуран-Сорочьегогорского и других месторождений РТ со связующими дает белую прочную пленку по бетону, железу и дереву; для получения разной окраски используются цветные пигменты. Укрывистость пигмента довольно высока (45-70 г/м²), маслосемкость средняя (20-35%).

Перспективы использования в качестве сырья для производства пигментов других типов пород РТ значительно ниже. Если разрушенные до порошкообразного состояния пермские яркоокрашенные мергели могут в ограниченном количестве использоваться для объемного окрашивания некоторых видов строительных материалов, то мезозойские цеолитсодержащие породы пригодно только для придания лакокрасочным изделиям некоторых специальных свойств. Из-за незначительного распространения еще менее перспективным выглядит применение измененных до охристого состояния окисленных разностей медьсодержащих пород.

Таким образом, анализ возможности использования различных пород РТ в качестве сырья для производства минеральных пигментов разного типа показал, что республика обладает, главным образом, базой для производства пигментов желто-красной гаммы цветов, для чего пригодны болотные железные руды, некоторые глины и песчаники. Оработана методика получения из болотных руд железокислых пигментов коричневых и черных цветов. Глауконитсодержащие породы пригодны для получения зеленых природных пигментов. Запасы такого сырья довольно значительны. Расширение цветовой гаммы минеральных пигментов может быть осуществлено за счет применения специальных методов технологической переработки сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Геология твердых полезных ископаемых Республики Татарстан / Под ред. Хайретдинова Ф.М., Валитова Н.Б. Казань: Изд-во ДАС, 1999. - С. 304-308.
2. Железистые пигменты Татарстана / И.В. Дьячков, В.П. Арютина, З.А. Камалова, Т.И. Войнова // Разведка и охрана недр. 1996. №2. - С. 12-14.
3. Оценка промышленного значения проявлений железистых пигментов на перспективных площадях Предкамья: Отчет по теме/ ЦНИИгеолнеруд. Казань, 1999 (инв. № 2112).
4. Оценка проявлений железистых пигментов на перспективных площадях Восточного Закамья: Отчет по теме/ ЦНИИгеолнеруд. Казань, 2001 (инв. № 2179).