

О ПОЛУЧЕНИИ ЗЕМЕЛЬНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ КРАСОК ИЗ СЫРЬЯ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ*

ЭФЕНДИ М. Э.

Быстрый рост строительства, наличие все возрастающего количества металлического оборудования, машин, транспортных средств — все это требует значительного количества красок для сохранения этого оборудования и строений; при высоких темпах механизации сельского хозяйства, насыщенного десятками тысяч тракторов, комбайнов, сеялок и пр. сельскохозяйственных машин, требуется защита их от разрушительного действия атмосферных осадков, которому они неминуемо подвергаются в поле.

Ассортимент красок, потребляемых различными отраслями народного хозяйства, весьма различен, но все же отдельные представители их иногда имеют преобладающее значение, благодаря массовому их потреблению. Так, например, из всего количества тертых красок, намеченных к потреблению в довоенные годы, более 50% занимали охра, мумия и железный сурик. Краски эти, носящие общее название „земельные краски“, сравнительно дешевы.

Это и делает невыгодным их транспортировку, поскольку зачастую стоимость их перевозки может приблизиться или даже превысить заводскую стоимость.

Поэтому в каждом районе или области, в особенности обладающих развитыми промышленностью и сельским хозяйством, должен быть серьезным образом проработан вопрос о возможности производства земельных красок, их ассортимента и способов производства. Должны быть выяснены запасы сырья для красок и их качество. Рациональное же распределение промышленности производства красок, приближение ее к источникам сырья дает несомненный экономический эффект.

Томская область не имеет в настоящее время сколько-нибудь значительных промышленных предприятий по производству земельных красок, между тем как потребность в таковых здесь весьма велика. Доставка земельных красок из других районов СССР, где сосредоточивается производство этих красок на базе значительных месторождений сырья для них, нерациональна ввиду имеющихся запасов его в Томской области.

В настоящей работе разбирается возможность производства земельных красок в Томской области, приводятся анализы образцов сырья, найденных геолого-разведочной партией, организованной в 1945 и 1946 годах Западно-Сибирским геологическим управлением в Томской области, и опыты по переработке его на краски, а также сообщаются те пути, по которым может пойти производство земельных красок в нашей области.

Необходимо здесь же отметить, что Томская область обладает и другими широкими возможностями для производства красок из глин. Первая

* Доложено на заседании Томского отделения ВХО им. Д. И. Менделеева 9 января 1947 года.

из них заключается в том, что белые глины Томской области являются прекрасным сырьем для производства чрезвычайно дефицитной краски ультрамарина.

Кроме того весьма интересным является использование глин для работы цветных красок (зеленых, синих, розовых и защитных). Некоторые глины обладают способностью хорошо поглощать основные анилиновые красители и образуют с ними лаки, причем эти анилиновые красители не подкрашивают, а дают прочные соединения [1]. Получаются весьма красивые оттенки различных цветов в зависимости от прибавления красителей. Красители могут быть—малахитовая зелень, бриллиантовая зелень, метиленовая синь, аурамин и фуксин. Полученные зеленые цвета дают в смеси с охрой и умброй всевозможные оттенки защитного цвета. Синие же оттенки от метиленблау могут заменять частично для внутренних работ ультрамарин.

Главное достоинство этих красок в том, что они в присутствии извести не выгорают, поэтому они называются известковыми красками.

По отзыву Малярстроя получаемые лаки, особенно зеленые, оказались известковоустойчивыми для внутренних работ на клею, казеине и известке и могут заменить до сих пор употребляемые, негодные в клеевых красках зеленые (например, вагонная зелень, содержащая берлинскую лазурь, разлагающаяся в щелочной среде, образует окись железа бурого цвета). Хорошие результаты получены с описанными выше красками и при применении их в обойном деле.

Эти окрашенные глины для масляных работ мало пригодны, но зеленые лаки в смеси с умброй, охрой и белилами дают всевозможные краски защитного цвета и могут быть применены и для масляных красок. При комбинации зеленых лаков, получаемых вышеописанным способом из глин, с глауконитом можно получать всевозможные цвета для масляных красок, это дает возможность заменить более дорогие хромовые краски. В Томской области, обладающей разнообразными глинами, изучение этого вопроса, с целью организации производства описанных выше красок, по нашему мнению, весьма целесообразно и желательно, так как дает возможность из местного сырья, при наличии ввоза лишь незначительного количества анилиновых красок, организовать производство зеленых, синих, красных и желтых красок. Проводимые нами первые опыты с глинами Томской области показали, что некоторые из глин хорошо поглощают анилиновые краски с образованием красивых тонов.

Возвращаясь к производству земельных красок, следует отметить, что последнее на территории СССР насчитывает более ста тридцати лет. В 1814 году было получено железного сурика и мумии около 160 тонн (10000 пудов). Главным центром была Москва, кроме того заводы имелись еще в Ярославле и Петербурге. В 1912—13 году в России было до 125 предприятий по производству различных красок. Предприятия, работавшие на импортном сырье, находились в полной зависимости от заграницы как в отношении сырья, так и в отношении рецептур. Ассортимент имел целевой характер—производство ограничивалось малярными красками. Вообще же лакокрасочные заводы дореволюционной России были в техническом отношении отсталыми и чрезвычайно примитивными.

После Октябрьской революции лакокрасочная промышленность в СССР сильно развивается. За годы первой пятилетки были разведаны и освоены Журавские охры, земельные краски Ленинградской области и др.

Во второй пятилетке совершился сдвиг в сторону использования местных запасов и подведения новой технической базы переработки взамен существующих нерациональных способов производства сухих земельных красок. Земельные краски будут продолжать занимать одно из главных мест по своему удельному весу в ассортименте лакокрасочной промышленности.

Земельные краски и способы их производства

Из земельных красок наибольшее распространение и значение имеют железный сурик, мумия и охра [2]. Природный железный сурик представляет краску темнокоричневого цвета с красноватым оттенком. Краска эта состоит из значительного количества окиси железа с примесью глины. Содержание Fe_2O_3 в природном железном сурике колеблется от 60 до 90%. Железный сурик должен по возможности меньше содержать глины. Сурик, употребляющийся для окраски железа, не должен содержать свободных кислот, сернистых соединений, гипса, сернокислого железа, мела и т. д. [3,4].

Мумия содержит меньше окиси железа по сравнению с суриком. Содержание Fe_2O_3 в ней от 30 до 55%. Она бывает различных оттенков—от желтокрасного до темнофиолетового. Кроме окиси железа в состав мумии входят глина и гипс, но не мел.

Охрами называются природные краски, состоящие из глины, окрашенных окислами железа. Состав последних в охрах $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Цвет охры зависит от количества примесей, к которым относятся окислы марганца, основное сернокислое железо, закись-окись железа, свободная окись железа, органические вещества, углекислый кальций и пр. Красный оттенок зависит от наличия свободной окиси железа. Коричневый оттенок охры придают окислы марганца. Цвет более темной охры можно улучшить подмешиванием какого-либо белого материала (тяжелый шпат, известковый шпат, гипс, литопон).

Нужно к тому же отметить, что охры, содержащие значительное количество глины—жирные охры, требуют большего количества олифы, медленнее высыхают и дают более мягкую пленку, чем тощие (с кальциевыми соединениями). Хорошие охры должны иметь не менее 17% окислов железа и по возможности меньше кальциевых и магниевых соединений, в противном случае увеличивается маслосъемность краски. У охры с большим содержанием Fe_2O_3 укрывистость выше.

При прокаливании охра меняет свой цвет, принимая красноватый оттенок. Это происходит благодаря переходу водной окиси железа в безводную и от сгорания органических веществ. При прокаливании охра теряет в весе. Чем меньше потери охры в весе, тем она считается лучше.

Технология производства сухих земельных красок, в основном, сводится к их обогащению различными способами и в некоторых случаях к термической обработке для улучшения их свойств и изменения цвета.

Томская область и близлежащие районы обладают несколькими отдельными месторождениями сырья для производства земельных минеральных красок. Одним из лучших месторождений [5] минеральных красок в пределах Томского района считается Баренцевское месторождение. Испытание охры этого месторождения показали ее высокие кроющие свойства и полную пригодность для приготовления масляных красок красновато-бурого и коричневого оттенков. Общие запасы охры на этом месторождении достаточно велики. Пробы пород, окрашенных в желтый, красный, зеленовато-синий цвета (доставленных в лабораторию аналитической химии Томского политехнического института с других месторождений инж. Сазоновым П. Т.) были исследованы как на химический состав, так и на свойства, характеризующие эти породы как краски. Сделано соответствующее заключение относительно надлежащего процесса переработки сырья для производства из него красок.

Большинство пород имеют желтый или темножелтый цвет. После обжига, вследствие разложения гидратов железа, цвет пород становится красным или оранжево-красным. Зеленовато-синяя глина после обжига становится грязно-желтой.

Химический анализ производился согласно ОСТ 229; в некоторых случаях производился полный анализ красок.

Ниже приводим результаты исследования пород с указанием, где были взяты пробы. (таб. 1 и 2).

Таблица 1

№ № пп	Наименование места, где взята проба	H ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Потери при про- калива- нии
1	В 7 километрах от стан- ции Ижморка, около дер. Планта, в Успен- ском с/совете	4.90	53.61	19.16	16.32	0.69	0.12	7.15
2	Тайга, обр. 1	5.91	57.20	15.58	10.42	0.82	0.30	15.91
3	Тайга, обр. 2	8.82	55.01	15.03	10.75	0.71	0.36	18.82
4	Петуховское месторож- дение	4.00	66.40	21.42	5.18	0.80	0.74	5.50
5	Халдеевское 1	7	64.42	19.14	8.06	1.28	1.85	4.82
6	Халдеевское 2	6.1	61.68	21.03	10.37	0.80	0.81	4.04
7	Лататское (1-бледножел- тая глина)	5.30	61.92	20.24	8.64	1.12	0.52	7.10
8	Лататское (2-яркожел- тая)	3.20	59.38	20.56	10.94	1.52	0.60	10.30
9	Лататская (синяя глина, перекрывающая охри- стую) 1945 г. 1)	5.00	65.00	6.91	8.06	1.44	2.88	7.85
10	Лагерносадское м-ние	3.38	58.46	23.70	8.06	1.28	0.61	7.00
11	Некрасовское 1-е	6.20	67.80	12.48	11.52	0.80	0.61	6.68
12	Некрасовское м-ние 2-е	5.46	61.80	14.28	5.22	5.30	2.03	9.24
13	Лучановское м-ние бо- лотная железная руда	3.11	4.64	0.48	34.56	17.08	0.24	42.00
14	Халдеевское 1, кан. 1)		63.20	18.05	11.23	0.56	0.45	5.94
15	Халдеевское, шурф 2 . 1946 г.		59.55	18.94	13.10	0.64	0.47	6.54

Таблица 2

№ № пп	Наименование места, где взята проба	Краткая характе- ристика цвета по- роды.	Результаты испытания в %					
			Fe ₂ O ₃	Нера- створ. оста- ток	Потери при про- калива- нии	CaO	CO ₂	H ₂ O
1	В 7 километрах от стан- ции Ижморка, около де- ревни Планта, в Успенском с/совете	Желто-коричне- вая, с красным от- тенком	16.32	77.94	7.15	0.69	Отсут.	4.90
2	Тайга, обр. 1	Желтая	10.42	80.53	10.00	0.82	"	5.91
3	Тайга, обр. 2	"	10.75	80.94	10.00	0.71	"	8.82
4	Петуховское м-ние	Светложелтая	5.18	82.81	5.58	0.80	"	4
5	Халдеевское 1	Желтая с золотист. оттенком	8.06	79.11	4.82	1.28	"	7
6	Халдеевское 2	Желтая	10.37	80.13	4.04	0.80	"	6.1
7	Лататское 1	Бледно-желтая	8.64	78.44	7.10	1.12	"	5.30
8	Лататское 2	Ярко-желтая	10.94	81.31	10.30	1.52	"	3.20
9	Лататское (синяя глина, перекрывающая охру)	Зеленовато-синяя	8.43	—	9.96	—	—	5.00
10	Лагерносадское м-ние	Желтая	8.06	77.13	7.00	1.28	"	3.38
11	Некрасовское 1 м-ние	Желто-коричневая	11.52	75.16	6.68	0.80	"	6.20
12	Некрасовское 2 м-ние	Желтая	9.24	83.16	9.94	20.3	При- сут.	5.46
13	Лучановское	Буро-красная	34.56	—	42.00	17.08	—	3.11

1) Анализ проб 1946 г. произведен асс. Терешковой З. Н.

Далеко не все из приведенных выше проб пород для производства земельных красок удовлетворяют предъявленным к ним требованиям по их химическому составу и, в первую очередь,—по содержанию железа. Разбивая железные краски на охра, мумию и сурик, мы имеем примерное содержание железа в них: охра—10—25%; мумия—30—55%; природный железный сурик—60—90%.

Сравнивая эти цифры с результатами анализа пород, мы видим, что основная часть проб пород не удовлетворяет этим требованиям по содержанию железа. Согласно ОСТ 229 охра сухая должна содержать: окиси железа не менее 12%, потерю при прокаливании не более 10%, влаги не более 3%, остатка, нерастворимого в соляной кислоте, не более 75%. Реакция краски должна быть нейтральной.

Рассматривая приведенные выше анализы красок и не принимая во внимание содержания влаги, так как в процессе переработки сырой породы она может быть высушена, мы можем отметить, что по содержанию окиси кальция и по величине потери при прокаливании все породы почти удовлетворяют требованиям ОСТ 229—сухая охра. По содержанию железа породы, исключая болотную железную руду Лучановского месторождения, не отвечают требованиям ОСТ 229—сухая охра. Лучановская руда может быть использована для приготовления мумии. Все остальные перечисленные породы могут быть использованы для приготовления из них минеральной краски „типа охра“.

Однако, далеко не всегда химический анализ красок может служить окончательным критерием их качества и пригодности пород, из которых они получают, для производства естественных земельных красок.

Большое значение для качества краски имеет величина укрывистости (расход краски на единицу поверхности) и маслоскости (количество олифы, требуемой для того, чтобы образовать с краской массу, годную для краски) [6].

Увеличение содержания гидрата окиси железа повышает укрывистость краски. Содержание глины в охре (жирные охры), как многие указывают, также ведет к повышению укрывистости по сравнению с тощими глинами (содержащими известь). Однако, это положение оспаривается. Жирные охры требуют всегда больше масла (олифы), у них выше величина маслоскости. Укрывистость заметно повышается после прокалывания породы.

Укрывистость определяется путем повторных накрашиваний испытуемой краски на заранее взвешенную пластину белого стекла размером 10·30·2,5 мм, на которой с обратной стороны накрашены две полосы—черная и белая. Испытуемая краска наносится до тех пор, пока в отраженном свете черная и белая полосы с обратной стороны перестанут быть заметны.

Маслоскость красок определяется путем приливания олифы, уд. вес которой точно известен, из бюретки к навеске краски, которая растворяется стеклянной палочкой до достижения малярной консистенции краски.

Для того, чтобы дополнить приведенные выше химические анализы природных красок, для определения их качества нами были проделаны их испытания на укрывистость и маслоскость. При этом для того, чтобы выяснить количество красок в зависимости от способа переработки сырья, нами эти определения производились как для отмученной и обожженной пробы, так и для породы, не подвергавшейся никакой предварительной обработке кроме измельчения и просеивания через сито соответствующего количества отверстий на 1 кв. см.

Ниже, в таблице 3, приводим результаты измерений маслоскости и укрывистости для изучаемых нами пород.

Если сравнивать величины маслосеомкости для отмученных и неотмученных красок, то мы наблюдаем некоторую тенденцию к повышению, хотя и весьма незначительную и даже не во всех случаях.

Для обожженных пород наблюдается резкое увеличение маслосеомкости. Обратное явление мы наблюдаем с укpывистостью. Если после отмучивания укpывистость краски имеет некоторую тенденцию к улучшению, хотя и не одинаково выраженную для различных пород, то после обжига количество краски, потребное на единицу покрываемой поверхности, резко падает.

Таким образом, благодаря уменьшению расходов краски, мы не будем иметь, несмотря на увеличенную маслосеомкость, заметного увеличения в расходе олифы на единицу покрываемой обожженной краской поверхности. Следовательно, в результате обжига мы не будем иметь какой-либо экономии, судя по величинам маслосеомкости и укpывистости. Обжиг лишь можно считать методом изготовления красок, позволяющим изменить цвет последних.

Таблица 3
Маслосеомкость и укpывистость охр

Наименование месторождения породы.	Порода из- мельченная		Порода отмученная, необожженная			Порода отмучен- ная, обожженная	
	Мас- лосеом- кость	Укpывис- тость	Выход краски	Маслосеом- кость	Укpывис- тость	Маслосеом- кость	Укpывис- тость
В 7 километрах от стан- ции Ижморка, около д. Плайт, в Успенском с/сов.	33.2	231.0	49.4	35.1	212.3	49.5	138
Тайга 1	38.5	243.5	44.8	37.0	218.1	55.5	143
Тайга 2	36.5	231.5	42.5	39.5	201.5	58.1	158
Петуховское м-ние . . .	42.0	263.0	25.5	43.0	241.0	63.1	201
Халдеевское 1 проба 1945 г.	47.3	215	53.5	51.5	210	60.5	185
Халдеевское 2 проба 1945 г.	48.5	212.5	51.5	48.5	211	63.5	193
Лататское 1	34.5	207	48.5	41.5	202	58.5	187
Лататское 2	37.5	215	48.5	43	207	59	19
Лагерносадское	47.0	215.5	50.5	49	210	60	187
Некрасовское 1	30.5	198	55.5	32	320	41.0	175

Подходя к выбору способа производства, мы прежде всего должны остановиться на тех пробах, запасы которых весьма значительны и достаточны для обеспечения завода сырьем. Таким сырьем для производства охры являются глины Халдеевского (1) месторождения. Мы видим, например, что с применением отмучивания не наблюдается особенного изменения в качестве краски, поэтому из этой породы можно приготовить краску так же и не отмучивая ее.

Таким образом процесс производства охры можно принять следующий.

Сырье подается в склад, где частично подвергается естественной сушке, будучи размещено на досках небольшими слоями. Окончательная сушка производится в сушильной камере. Далее краска через бункер самотеком направляется для размолу в дробилку, где тщательно измельчается, и затем отделяется от крупных частиц в сепараторе.

В случае производства мумии (сырье Лучановское) вышеозначенный процесс изменяется так, что после сушки продукта производится его обжиг в соответствующей печи.

Выводы

1. Настоящим исследованием нами установлена пригодность некоторых местных пород для производства из них охры, золотистой охры и мумии.

2. При термической обработке цвет глин становится красным или оранжево-красным.

3. Хотя полученные из вышеперечисленных глин краски не вполне отвечают требованиям общесоюзного стандарта (охра сухая, ОСТ $\frac{7815}{754}$) и представляют из себя лишь краски „типа охра“ (слабожелтый, золотистый, светлоричный, красный, темнокрасный и сизо-синий), они могут быть применяемы в малярном деле для шпаклевок, грунтовок, для окраски деревянных сооружений (стен, полов, дверей, окон), железных предметов и каменных сооружений.

4. В результате исследования качества красок, в зависимости от способа переработки породы, дана схема производства красок.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. М. Э. Эфенди, В. Ф. Негреев и И. В. Филиппаки. Изучение свойств Азербайджанского сырья для получения сухих земельных минеральных красок. Труды химического института Азерб. филиала Академии Наук СССР, 1, Баку. 1937.

2. Н. Ф. Байков. Промышленность минеральных красок СССР. Госхимтехиздат. 1934.

3. В. А. Наумов. Производство охры. Госхимтехиздат. 1932.

4. Е. Ф. Беленький. Технология пигментов и лаков. ОНТИ, Химтеорет. 1938.

5. Л. П. Жуков. Минеральные краски. Полезные ископаемые Западно-Сибирского края. П, Томск. 1934.

6. Т. И. Толстихина. Методы физико-механического исследования охр. Гостехиздат. 1930.