

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ ДЛЯ ДЕКОРАТИВНОГО БЕТОНА

Б.Я. Трофимов, Л.Я. Крамар

ANALYSIS OF PROPERTIES OF SYNTHETIC PIGMENTS FOR THE ARCHITECTURAL CONCRETE

B. Y. Trofimov, L. Y. Kramar

Рассмотрены процессы получения и исследованы свойства синтетических пигментов для декоративного бетона. Выявлено, что использование микрокремнезема в технологии пигментов способствует экономии материальных, трудовых и энергетических ресурсов.

Ключевые слова: пигменты, декоративный бетон, микрокремнезем.

The processes of obtaining synthetic pigments for the architectural concrete are considered and their properties of are analyzed. It is revealed that usage of microsilica in the colour technology promotes technology of natural, human and power resources.

Keywords: colours, architectural concrete, microsilica.

Для окрашивания цементных бетонов и растворов могут применяться щелочестойкие природные или искусственные пигменты. Довольно широко распространены природные пигменты, которые обладают высокой щёлоче- и светостойкостью, но имеют изменяющийся состав и свойства, что делает их малоприспособными для обеспечения однородной окраски больших объёмов изделий и конструкций. Для этих целей используют синтетические железоокисные пигменты, изготовление которых осуществляется по простой технологии с использованием недефицитного сырья.

Технология железоокисных пигментов включает в себя следующие операции: подготовка сырья; приготовление раствора железного купороса; приготовление зародышей и синтез пигментов; фильтрация и отмывка полученных оксидов; прокаливание и упаковка пигментов.

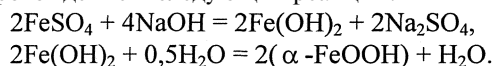
В качестве сырья используют отходы промышленности: железосодержащие шлаки и шламы, железный купорос, отработанные травильные растворы, металлолом низколегированных сталей и др. Подготовка металлического железа состоит в его сортировке, отделении мусора, ржавого и промасленного металла. Тонкие металлические листы перед загрузкой в реактор перегибают для улучшения доступа к поверхности металла раствора и воздуха.

Приготовление раствора железного купороса ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) осуществляется непосредственно в реакторе синтеза, который представляет собой сосуд, состоящий из цилиндрической и конической частей общим объёмом $13,0 \text{ м}^3$, снабженный «ложным» деревянным днищем и системами подачи сжатого воздуха, «острого» и «глухого» пара

для нагрева раствора до $60...90 \text{ }^\circ\text{C}$ и поддержания температуры на протяжении всего синтеза.

В чистый реактор заливают 5 м^3 воды или маточного раствора от предыдущего синтеза и загружают 1 т кристаллического железного купороса, включают подачу пара, воздуха и циркуляционный насос. Перемешивание продолжается $0,5...1,0 \text{ ч}$ до полного растворения кристаллов купороса, после этого насос выключается и раствор отбирается на анализ.

Для получения качественных пигментов большое значение имеет фазовый состав и структура зародышей, химический состав которых такой же, как и у пигмента ($\alpha\text{-FeOOH}$). Зародыши имеют размер кристаллов примерно в 10 раз меньший, чем пигмент, так как получаются быстрым окислением кислородом воздуха осажденного гидрата закиси железа, получаемого при взаимодействии железного купороса и щелочи. Правильно приготовленные зародыши не должны оседать в маточном растворе, процесс их получения связан с прохождением следующих реакций:



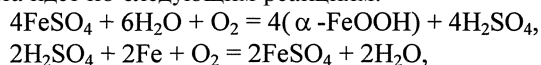
Количество загружаемых в реактор раствора железного купороса и щелочи берется из расчета получения 160 кг зародышей с остаточной массовой концентрацией Fe^{2+} $45...50 \text{ г/л}$ после доведения объёма раствора в реакторе до 13 м^3 . Использование в технологии пигментов зародышей значительно повышает стоимость продукта. Но зародыши $\alpha\text{-FeOOH}$ можно заменить высокоактивным тонкодисперсным минеральным кремнеземистым порошком, каким является микрокремнезем.

Обладая высокой удельной поверхностью, микрокремнезем после гидротермальной обработки в растворе железного купороса при 60...70 °С формирует на своей поверхности большое количество центров кристаллизации, которые играют роль затравочных кристаллов. В результате, замена в технологии пигментов затравочных кристаллов на микрокремнезем позволяет отказать от сложного процесса специального изготовления зародышей, что способствует экономии материальных, трудовых и энергетических ресурсов.

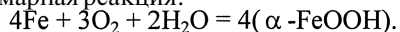
Целью настоящей работы является разработка эффективной технологии железистоокисных пигментов при замене специальных зародышей, управляющих окислительными процессами, на высокодисперсный микрокремнезем - отход производства ферросилиция.

При использовании в качестве зародышей микрокремнезема в реактор с раствором железного купороса загружают суспензию микрокремнезема из расчета 200...500 кг по сухому веществу. Суспензию нагревают до 70 °С и при перемешивании циркуляционным насосом выдерживают 5...7 ч.

Для синтеза пигментов в реактор с раствором железного купороса загружают расчетное количество раствора щелочи, перемешивание производят циркуляционным насосом при слабой подаче сжатого воздуха (не более 50 м³/ч). При взаимодействии раствора купороса со щелочью получается осадок темно-зеленого цвета (Fe(OH)₂), для его окисления в реактор подается сжатый воздух с расходом 250...300 м³/ч. Конец окисления определяют по изменению цвета суспензии до тускло-желтого и окисление оканчивают при достижении водородного показателя pH = 3,5...4, после чего расход воздуха снижают до 100 м³/ч. Синтез пигмента идет по следующим реакциям:



суммарная реакция:



Таким образом, в процессе синтеза расходуется металлическое железо, а концентрация железного купороса остается практически постоянной.

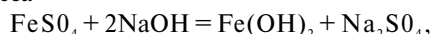
Контроль процесса ведется по величине pH, необходимое значение которого поддерживают расходом сжатого воздуха. Снижение pH ниже 2,5 свидетельствует о резком уменьшении количества железа в реакторе. В процессе синтеза непрерывно меняется концентрация и цвет пигмента от тускло-желтого, через ярко-желтый и до темно-желтого. Процесс считается законченным по достижении концентрации пигмента 120...130 г/л.

Фильтрация и отмывка пигмента необходимы для отделения твердого продукта от жидкости и отмывки его от водорастворимых солей. Эта операция осуществляется на рамном фильтрпрессе. После фильтрования получают пасту с содержанием сухого остатка 40...60 %, которую затаривают в полиэтиленовые мешки или подают на сушку и после этого затаривают.

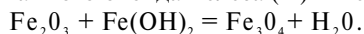
Переход желтого пигмента в красный происходит в рамках топохимической реакции при прокаливании гидроксида железа. Этим методом при варьировании температуры и вводимых добавок можно получать разнообразные оттенки пигментов от самых светлых до темных, при этом они имеют яркий и чистый цвет. Для получения красных пигментов пасту желтого пигмента высушивают и прокаливают при температуре 850...920 °С в течение 2...4 ч, после чего охлаждают, размалывают и затаривают.

Получение черного пигмента происходит по следующим реакциям:

а) взаимодействие двухвалентного сульфата железа со щелочью с образованием гидроксида железа



б) взаимодействие трехвалентного оксида железа с гидроксидом железа (II) с образованием смешанного оксида железа (II) и железа (III)



Свойства отечественных железистоокисных (ЖО) пигментов и осажденных на микрокремнеземе (МК) приведены в таблице.

С целью изучения особенностей фазового состава отечественных пигментов в сравнении с пигментами фирмы «Байер» были проведены исследования фазового состава и степени закристаллизованности пигментов с помощью рентгенофазового и дериватографического анализов. Обработка полученных результатов позволила выявить довольно существенные различия между исследуемыми пигментами, представляющими одну цветовую гамму.

Желтые железистоокисные пигменты фирмы «Байер» поставляют в виде гранул, в их составе содержится некоторое количество полимерного вещества-пластификатора типа ЛСТ, а сам пигмент представлен хорошо закристаллизованным продуктом, дающим на рентгенограммах четкие и интенсивные отражения с $d/n = 5,0; 4,18; 3,36; 2,69; 2,57; 2,47; 2,45; 2,25; 2,18; 1,80; 1,72; 1,68; 1,56; 1,50; 1,45 \text{ \AA}$, принадлежащие минералу гетиту ($\alpha\text{-FeOOH}$), и слабые отражения с $d/n = 6,26; 3,29; 2,47; 1,94 \text{ \AA}$, указывающие на присутствие в пигменте в пределах 1...1,5 % лепидокрита $\gamma\text{-FeOOH}$.

Гетит имеет пластинчатые кристаллы ромбической сингонии. Преобладание гетита в пигменте подтверждается и данными дифференциально-термического анализа (ДТА), который выявляет потери воды при 360...400 °С и экзотермический эффект при 440 °С, связанный с полиморфными превращениями безводного продукта в гематит.

Желтый пигмент (ЖО), в отличие от байеровского, содержит меньшее количество хорошо закристаллизованного гетита, в качестве примесей присутствуют лепидокрит, маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и вюстит FeO. Вюстит и маггемит относят к неустойчивым формам оксидов железа, способным не только окисляться со временем, но и вступать в реакции со щелочными и кислыми соединениями.

№ п/п	Наименование показателей	Вид пигмента				
		Желтый ЖО	Красный ЖО	Черный ЖО	Желтый на МК	Красный на МК
1	Массовая доля железа в пересчете на Fe ₂ O ₃ , %	85,1	94,0	95,0	57,0	60,0
2	Массовая доля растворимых в воде веществ, %	0,3	0,3	0,2	0,25	0,25
3	Массовая доля воды и летучих веществ, %	0,6	0,4	0,3	0,4	0,4
4	Остаток после мокрого отсева через сито № 0063, %	0,2	0,2	0,18	0,6	0,6
5	Укрывистость, г/м ²	16	7,0	4,0	6,9	6,9
6	рН водной суспензии	6,5	6,0	6,9	5,8	5,6
7	Маслоемкость, г/100 г пигмента	45	49	–	–	–
8	Диспергируемость за 30 мин, мкм	20	20	19	30	30
9	Относительная красящая способность, %	95	–	–	–	–

Желтый пигмент, полученный осаждением на микрокремнеземе, содержит в 2,5 раза меньше закристаллизованного гетита, при этом степень закристаллизованности минерала очень низкая, размеры кристаллитов малы и несовершенны, что снижает эффективность красителя.

Красный пигмент фирмы «Байер» в основном состоит из хорошо закристаллизованного α -Fe₂O₃ (гематита) тригональной сингонии с межплоскостными расстояниями $d/n = 3,65; 2,69; 2,51; 2,43; 2,20; 1,84; 1,69; 1,48; 1,45; 1,35; 1,30; 1,25 \text{ \AA}$, лепидокрита с $d/n = 6,26; 3,29; 2,47; 1,94; 1,73; 1,52; 1,37 \text{ \AA}$, содержание которого не превышает 1,5 %, отмечается также присутствие пластификатора и незначительного количества других минералов.

Железокисный красный пигмент отличается пониженной степенью закристаллизованности и содержит в значительных количествах примеси магнетита и лепидокрита. Получение пигмента осаждением на микрокремнеземе повышает количество хорошо закристаллизованного гематита, при этом увеличивается доля ромбоэдрических кристаллов, что подтверждается увеличением интенсивности отражения $d/n = 2,70 \text{ \AA}$, в этом пигменте отмечается также присутствие примесей магнетита, лепидокрита и других минералов. По свойствам этот пигмент практически не уступает байеровскому.

Черные пигменты были представлены двумя видами: один от фирмы «Байер», другой отечественного производства. Байеровский пигмент содержит в основном полностью закристаллизованный магнетит с отражениями $d/n = 2,97; 2,53; 2,10; 1,72; 1,62; 1,49; 1,28 \text{ \AA}$ и добавку пластификатора.

Черный отечественный пигмент также состоит в основном из хорошо закристаллизованного магнетита с кубической сингонией, но дополнительно включает некоторое количество маггемита (γ -Fe₂O₃) с $d/n = 2,95; 2,15; 1,52; 1,30; 1,24 \text{ \AA}$, эта форма отличается повышенной реакционной способностью и несколько снижает качество красителя.

Декоративные свойства отечественных пигментов сравнивались с синтетическими железокисными пигментами германской фирмы «Bayer»: красным Bayferrox НОС, черным Bayferrox 33ОС, желтым Bayferrox 920С. Пигменты с индексом «С»

выпускаются для строительных целей в гранулированном виде для уменьшения потерь и пыления. Германские пигменты характеризуются изменением цвета бетона не более 1,5 %. Крайнее удлинение начала схватывания бетонной смеси с пигментами по сравнению с непигментированной составляют 60 мин, снижение прочности при сжатии образцов пигментированного бетона по сравнению с прочностью контрольных составляет максимум 5 %, содержание водорастворимых веществ в пигментах составляет максимум 3,5 % по массе. Насыпная плотность пигментов находится в пределах 900...1300 кг/м³, истинная плотность около 5 г/см³, влажность пигментов при поставке не более 1,0% по массе. По химическому составу байеровские пигменты минимум на 92 % состоят из оксидов или гидроксидов железа, содержание посторонних оксидов (SiO₂ + Al₂O₃) не превышает 4,0 % по массе.

Для определения щелочестойкости 2...3 г пигмента засыпали в 5 %-ный раствор каустической соды и выдерживали в течение 2 часов. Цвет пигмента после выдержки сравнивали с пигментом, не подвергавшимся воздействию каустической соды. Кроме этого, щелочестойкость определяли смешивая одинаковое количество пигмента с водными суспензиями, содержащими в одном случае известь, а в другом - мел. При этом получали пасты одинаковой влажности и цвета. Такие пасты выдерживали в эксикаторе 3 суток, а затем сравнивали цвет пигмента в пасте с мелом и с известью. Как показали испытания, цвет пигментов групп ЖО, МК и Б остался неизменным.

Таким образом, из проведенной работы следует:

- желтый пигмент, полученный по предложенной технологии состоит из слабо закристаллизованного гетита, значительного количества реакционноактивных примесных минералов и по качеству уступает байеровскому;

- применение в технологии пигментов вместо специальной микрокристаллической затравки микрокремнезема позволило получить красные и черные пигменты, не уступающие по характеристикам байеровским, при значительном снижении затрат на производство.

Поступила в редакцию 1 февраля 2010 г.