

УДК 546.723+546.742+531.212;691.316

**Л. С. Ещенко, А. А. Мечай, Д. М. Новик, К. В. Бородина**  
Белорусский государственный технологический университет

### **ПОЛУЧЕНИЕ ПИГМЕНТНОГО МАТЕРИАЛА В СИСТЕМЕ $\text{FeSO}_4 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$ ДЛЯ ОКРАШИВАНИЯ СИЛИКАТНОГО КИРПИЧА**

Представлены результаты исследования способа получения железокальциевого пигментного материала, синтезированного термощелочной конверсией сульфата железа (II) в системе  $\text{FeSO}_4 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$ , включающей стадии активирования реакционной смеси, ее сушки и термообработки. Исследованы степень конверсии сульфата железа (II), состав и свойства пигментного материала, полученного при заданных соотношениях  $\text{SO}_4^{2-} : \text{Ca}^{2+} : \text{H}_2\text{O} = 1,00 : 1,05 : 9,00$ , температуре  $600^\circ\text{C}$ . Описаны условия получения опытных образцов силикатного кирпича и представлены результаты испытаний их прочности, морозостойкости и водопоглощения. Высказано предположение, что повышение прочности окрашенного силикатного кирпича обусловлено образованием железо- и сульфатсодержащих гидросиликатов кальция при взаимодействии компонентов силикатной смеси и пигментного материала.

**Ключевые слова:** железокальциевые пигменты, пигментный материал, гематит, силикатный кирпич, морозостойкость.

**L. S. Eshchenko, A. A. Mechai, D. M. Novik, K. V. Borodina**  
Belarusian State Technological University

### **OBTAINING OF PIGMENT MATERIAL IN THE SYSTEM $\text{FeSO}_4 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$ FOR COLORING OF SILICATE BRICKS**

The results of a study of the method for the preparation of iron-calcium containing pigment material obtained by the thermal alkaline conversion of iron (II) sulphate in the  $\text{FeSO}_4 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$  system, which includes the steps of activating the reaction mixture, drying it and heat treatment are presented. The degree of conversion of iron (II) sulphate, the composition and properties of the pigment material obtained at specified  $\text{SO}_4^{2-} : \text{Ca}^{2+} : \text{H}_2\text{O} = 1,00 : 1,05 : 9,00$ , temperature  $600^\circ\text{C}$  ratios were studied. The conditions for obtaining samples of silicate bricks are described and the results of their tests of strength, frost resistance and water absorption are presented. It is suggested that an increase in the strength of colored silicate bricks is due to the formation of iron-containing hydrosilicates of calcium when the components of the silicate mixture and the pigment material interact.

**Key words:** iron-calcareous pigments, pigment filler, hematite, silica brick, calcium hydrosilicates.

**Введение.** Железооксидные пигменты находят широкое применение в производстве окрашенных строительных материалов и изделий – искусственного камня, тротуарной плитки, силикатного кирпича, черепицы, керамических глазурных покрытий. Качество таких пигментных материалов характеризуется стандартом EN 12 878 «Пигменты для строительных материалов на основе цемента и/или извести. Технические условия и методы испытания» [1]. Кроме того, одним из требований, предъявляемых к пигментам, используемым в строительной области, является их стоимость, что обуславливает разработку экономичных способов их получения.

Известно, что одним из основных сырьевых компонентов для получения железооксидных пигментных материалов является железный купорос. Согласно анализу известных данных, существует разный подход к переработке  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  на железосодержащие пигменты. Описаны способы получения  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  как крас-

ного пигмента путем термического разложения  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [2], химического осаждения в системе  $\text{FeSO}_4$  – щелочной реагент –  $\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$  с получением  $\text{FeOOH}$  и его термической дегидратацией [3], кристаллизацией гематита в щелочной среде при температуре  $95\text{--}98^\circ\text{C}$  в результате гидролиза  $\text{FeOHSO}_4$  [4].

С целью упрощения процесса получения пигментных материалов для окрашивания строительных изделий и их удешевления рядом авторов предлагается использование пигментов-наполнителей. Так, автором [5] описан способ получения высокостойкого железокальциевого пигмента-наполнителя путем нейтрализации железосодержащих отработанных растворов, содержащих серную кислоту, кальцийсодержащим реагентом, в частности мелом, известью, мрамором. Процесс получения состоит из ряда стадий, таких как осаждение твердой фазы в виде гидратированного оксида железа и сульфата кальция, фильтрация, сушка, термообработка осадка.

Ранее [6, 7] нами исследован процесс получения железокальциевого пигмента термощелочной конверсией сульфата железа с использованием в качестве щелочного реагента известки ( $\text{CaO}$ ), получаемой термическим разложением  $\text{CaCO}_3$ . Показаны влияние ряда факторов на формирование  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при взаимодействии реагентов в системе  $\text{FeSO}_4 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$  и малярно-технические свойства образующегося железокальциевого пигментного материала.

Целью работы на данном этапе является получение пигмента-наполнителя для окрашивания силикатного кирпича на основе технического железного купороса, мела и  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Основная часть.** Используемый железный купорос имел следующий состав, мас. %:  $\text{FeSO}_4 - 47,8$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 1,2$ ; кристаллизационная  $\text{H}_2\text{O} - 47,3$ ; свободная  $\text{H}_2\text{O} - 3,7$ . Содержание  $\text{CaCO}_3$  в меле составляет 98,5 мас %, размер частиц не превышал 0,16 мкм. Исследовано влияние мольного соотношения  $\text{SO}_4^{2-} : \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-} : \text{H}_2\text{O}$ , температуры, стадии активации реакционной смеси путем ее механической обработки в процессе образования железо-, кальцийсодержащих фаз, в частности  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ .

Полученный при выбранных условиях пигментный материал использовали для приготовления силикатного кирпича на основе известки и песка. Силикатная смесь состояла из одной части известково-песчаного вяжущего и 3,5 части кварцевого песка-заполнителя. Содержание пигментного материала составляло 1,0–3,0% от массы сухой силикатной смеси.

При исследовании процесса получения пигмента-наполнителя и окрашенного силикатного кирпича использовали комплекс химических и физико-химических методов анализа для определения химического, фазового состава, дисперсности, малярно-технических свойств пигментного материала, прочности на сжатие, морозостойкости, водопоглощаемости, плотности силикатного кирпича. Влияние массового соотношения между компонентами, температуры термообработки на фазообразование в системе  $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  оценивали по степени конверсии сульфата железа, методика определения которой описана ранее [6].

Согласно экспериментальным данным, схема процесса получения пигментного материала путем щелочной конверсии сульфата железа в системе железный купорос –  $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  включает ряд стадий, которые представлены на рис. 1.

При смешении реагентов образуется мало-сыпучий продукт, влажность которого определяется соотношением  $\text{SO}_4^{2-} : \text{H}_2\text{O}$ . На стадии механической обработки и активации реакционной смеси протекают процессы растворения и гидро-

лиза  $\text{FeSO}_4$ , окисления Fe (II) до Fe (III), кристаллизации  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , образования метастабильной фазы, включающей продукты гидролиза Fe (II) и Fe (III). Сушка и термообработка реакционной смеси обусловлены удалением свободной  $\text{H}_2\text{O}$  в виде OH-групп и формированием таких фаз, как  $\text{CaSO}_4$ ,  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\gamma\text{-FeOOH}$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

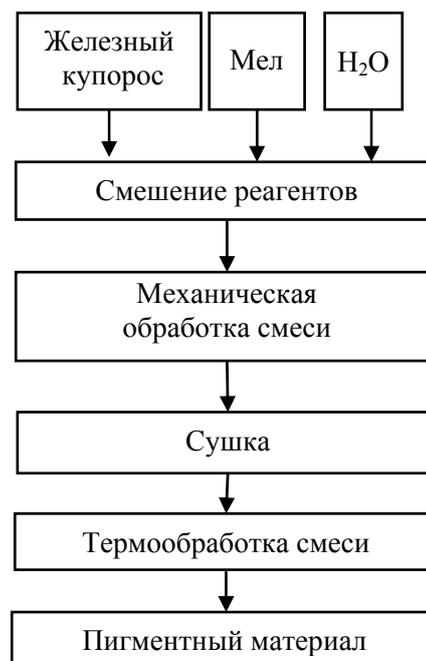


Рис. 1. Схема процесса получения железокальциевого пигментного материала

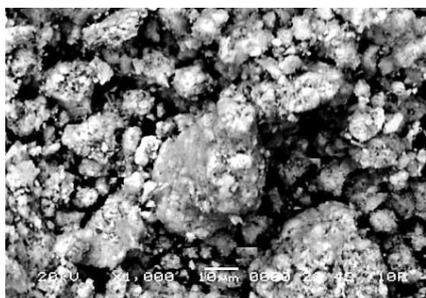
В табл. 1 представлены условия и результаты исследования пигментного материала, полученного согласно схеме (рис. 1) в системе железный купорос – мел – вода.

Как следует из представленных данных, в результате щелочной и термощелочной конверсии сульфата железа, происходящей на стадиях активации реакционной массы, сушки и термообработки, достигается высокая степень конверсии (98,59%)  $\text{FeSO}_4$  и формируются кристаллические фазы, такие как гематит, преимущественно  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , и сульфат кальция (табл. 1). При этом преобладающий размер частиц твердой фазы находится в пределах от 15,9–19,3 мкм и составляет свыше 50%, что дает основания предположить образование агрегатов, состоящих из кристаллитов сульфата кальция, поверхность которых покрыта высокодисперсным оксидом железа, что подтверждается данными электронной микроскопии (рис. 2). Среди агрегатов, как видно из рис. 2, четко прослеживаются вытянутые призматические кристаллиты, характерные, по всей вероятности, для сульфата кальция.

Таблица 1  
Состав и свойства железокальциевого пигмента-наполнителя, полученного в системе  $\text{FeSO}_4 - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Условия получения	Мольное соотношение $\text{SO}_4^{2-} : \text{Ca}^{2+} : \text{H}_2\text{O}$	1,00 : 1,05 : 9,00
	Продолжительность механической обработки, мин	4
	Температура сушки, °С	90
	Температура термообработки, °С	600
Результаты исследования	Степень конверсии, %	98,5
	Фазовый состав	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\text{CaSO}_4$
	Дисперсность, мкм	0,05–5,00 (23,56%)
		5,0–10,0 (17%)
		10,0–20,0 (59%)
20,0–50,0 (0,44%)		
Укрывистость, г/м <sup>2</sup>	23	

Наличие частиц с размером 0,05–5,00 мкм относится, скорее всего, к железосодержащей фазе в виде оксидов  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Кроющая способность исследуемого образца соответствует требуемой укрывистости для природных пигментных материалов и материалов, содержащих, кроме хромофора, наполнители.



а



б

Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки поверхности железокальциевого пигмента при увеличении:  
а –  $\times 1000$ ; б –  $\times 2000$

Укрывистость таких пигментных материалов может достигать 40,0 г/м<sup>2</sup>. Согласно полученным данным, на дисперсность образующихся продуктов и, следовательно, укрывистость влияет мольное соотношение компонентов, в частности  $\text{SO}_4^{2-} : \text{H}_2\text{O}$ . Установлено, что с повышением содержания воды в исследуемой системе от 38 до 44 мас. % происходит сдвиг размера частиц твердой фазы в сторону более низких значений, которые составляют 11,1–12,9 мкм.

Такое же влияние оказывает и повышение температуры термообработки реакционной смеси. Так, с ростом температуры от 400 до 600°C размер частиц снижается на 20–25 % и, следовательно, повышается укрывистость.

С использованием полученного железокальциевого пигмента были изготовлены опытные образцы силикатного кирпича, которые подвергались гидротермальной обработке в лабораторном автоклаве по следующему режиму: подъем давления пара – 1 ч, изотермическая выдержка при избыточном давлении 0,8 МПа – 6 ч, снижение давления до атмосферного – 1 ч.

Результаты определения прочности на сжатие опытных образцов силикатного кирпича приведены в табл. 2.

Таблица 2

Прочность на сжатие образцов силикатного кирпича

Содержание железокальциевого пигмента в образце, мас. %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Прочность, МПа		
		высушенного после гидротермальной обработки	после 8 циклов замораживания-оттаивания	после 15 циклов замораживания-оттаивания
0*	1990	17,4	12,0	7,6
1,0	2020	25,5	24,0	19,7
1,5	2090	26,3	27,0	21,2
3,0	2070	28,2	31,0	26,4

0\* – контрольный образец.

Данные по морозостойкости были получены с помощью ускоренной методики. Замораживание образцов осуществляли в водонасыщенном состоянии до  $-60^\circ\text{C}$ , а оттаивание в ванне с водой в течение 24 ч до  $+20^\circ\text{C}$ .

Согласно экспериментальным данным, наблюдается увеличение прочности на сжатие ок-

рашенного силикатного кирпича по сравнению с контрольным образцом (табл. 2) на 62%. Снижение прочности силикатного кирпича без пигмента после 8 циклов замораживания – оттаивания составляет 44%, в то время как у образца с максимальным содержанием пигмента наблюдается прирост прочности. После 15 циклов замораживания – оттаивания контрольный образец разрушился, а с максимальным содержанием пигмента снижение прочности на сжатие окрашенных образцов составляет 6,4%.

Повышение прочности на сжатие образцов силикатного кирпича, полученного введением в его состав железокальциевого пигментного материала, может быть обусловлено тем, что оксид железа участвует в образовании железосодержащих гидросиликатов кальция сложного состава. Так, рентгенограммы неокрашенного и окрашенного силикатного кирпича заметно отличаются интенсивностью пиков гидрата  $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , гидроксида кальция, кварца и других соединений. Примечательно появление на рентгенограмме окрашенного образца  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \times 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , низкоосновного гидросиликата кальция  $4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Полученные результаты дают основание полагать, что в системе протекает химическое взаимодействие между компонентами силикатной смеси и пигментного материала с образованием железо- и сульфатсодержащих гидросиликатов кальция, которые повышают прочность структуры.

Изучение водопоглощения исследуемыми образцами показало, что оно для контрольных и окрашенных образцов находится примерно на одном уровне (9,6–9,9 %).

**Заключение.** Разработан способ получения железокальциевого пигмента-наполнителя путем термощелочной конверсии железного купороса в системе  $\text{FeSO}_4 - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  и состав силикатного кирпича на основе данного материала. Анализ продуктов гидратации силикатного кирпича, окрашенного пигментным материалом, свидетельствует о том, что железокальциевые пигментные материалы не являются инертными, а участвуют в процессе гидросиликатного твердения с образованием железо- и сульфатсодержащих гидросиликатов кальция, которые обуславливают повышение прочности в 1,2–1,5 раза по сравнению с неокрашенным образцом.

### Литература

1. Пигменты для строительных материалов на основе цемента и/или извести. Технические условия и методы испытания: СТБ EN 12878–2009. Введен 01.01.2010. Минск: Госстандарт, 2009. 56 с.
2. Buxbaum G. *Industrial Inorganic Pigments*. Germany: Wiley-VCH, 2005. 313 p.
3. Способ получения железооксидных пигментов: пат. Рос. Федерация. № 2471836С1; заявл. 23.06.11; опубл. 10.01.13. Бюл. № 1. С. 9.
4. Салоников В. А. Получение высокодисперсного оксида железа (III) низкотемпературным способом: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. Минск, 2001. 21 с.
5. Способ получения железокальциевого пигмента: пат. № 2451706С1; заявл. 21.10.10; опубл. 27.05.12. Бюл. № 5. С. 6.
6. Маевская А. С., Ещенко Л. С. Получение пигмента-наполнителя на основе железного купороса // Сб. науч. работ 64-й науч.-техн. конф. студентов и магистрантов. Минск: БГТУ, 2016. Ч. 2. С. 422–424.
7. Бородина К. В., Ещенко Л. С., Новик Д. М. Образование и формирование структуры  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при термической конверсии сульфата железа (II) // Свиридовские чтения: сб. ст. Минск: БГУ, 2018. С. 57–59.

### References

1. STB EN 12878–2009. Pigments for building materials based on cement and/or lime. Technical conditions and test methods. Minsk, Gosstandart Publ., 2009. 56 p. (In Russian).
2. Buxbaum G. *Industrial Inorganic Pigments*. G. Buxbaum, G. Pfaff. Germany, Wiley-VCH, 2005, 313 p.
3. Lukashevich O. D., Usova N. T., Gerb L.V. *Sposob polucheniya zhelezooksidnykh pigmentov* [Method for obtaining iron oxide pigments]. Patent RF, no. 2471836, 2013.
4. Salonikov V. A. *Polucheniye vysokodispersnogo oksida zheleza (III) nizkotemperaturnym sposobom. Avtoref. dis kand. tekhn. nauk* [Preparation of finely dispersed iron (III) oxide by a low-temperature method. Abstract of thesis cand of techn. sci]. Minsk, 2001, 21 p.
5. Mustafin A. G., Sabitova Z. Sh. *Sposob polucheniya zhelezokalcievogo pigmenta* [Method for obtaining iron-calcium pigment]. Patent RF, no. 2451706, 2012.
6. Maevskaya A. S., Eshchenko L. S. Preparation of pigment-filler based on ferrous. *Sbornik nauchnykh rabot 64-y nauchno-tekhnicheskoy konferentsii studentov i magistrantov. Chast' 2* [Collection

of scientific works of the 64th scientific and technical conference of students and undergraduates. Part 2]. Minsk, 2016, pp. 422–424 (In Russian).

7. Borodina K. V., Eshchenko L. S., Novik D. M. The formatin and forming of the structure of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during the thermal conversion of ferrous sulfate (II). *Sviridovskiye chteniya: sbornik statey* [Sviridov's readings: a collection of articles]. Minsk, BSU Publ., 2018, pp. 57–59.

#### Информация об авторах

**Ещенко Людмила Семеновна** – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

**Мечай Александр Анатольевич** – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: AA\_M@tut.by

**Новик Дмитрий Михайлович** – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

**Бородина Ксения Владимировна** – магистр кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

#### Information about the authors

**Eshchenko Lyudmila Semenovna** – Dsc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Inorganic Materials and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

**Mechay Aleksandr Anatol'yevich** – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: AA\_M@tut.by

**Novik Dmitriy Mikhailovich** – PhD (Engineering), Associate Professor, of the Department of Inorganic Materials and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

**Borodina Kseniya Vladimirovna** – master of Engineering, the Department of Inorganic Materials and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).