

УДК 546.723+546.742+531.212;691.316

Л. С. Ещенко, д-р техн наук, проф.  
А. А. Мечай, канд. техн. наук, доц.  
Е. И. Барановская, канд. техн. наук  
Э. И. Вечерская  
(БГТУ, г. Минск)

## ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗОКАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ ПИГМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОКРАШИВАНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

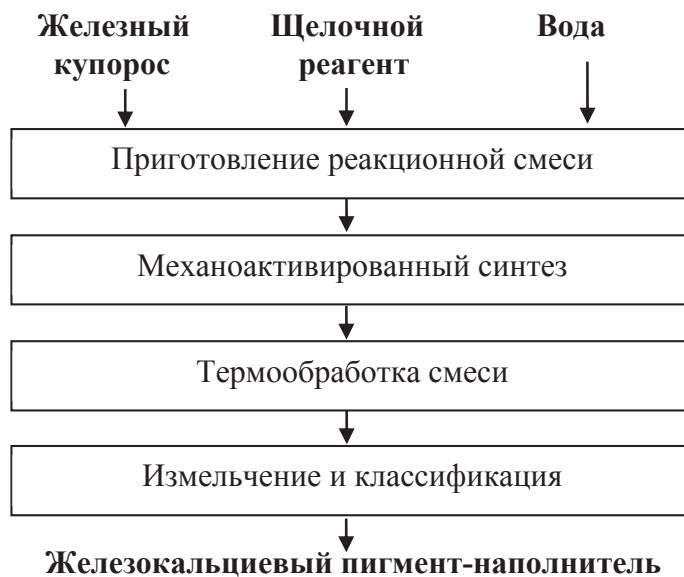
Основным потребителем пигментных материалов является строительная отрасль, которая широко использует железооксидные пигменты для окрашивания керамического и силикатного кирпича, бетонных изделий различного назначения. Несмотря на многочисленность исследований, посвященных физико-химическим основам и технологии получения железооксидных пигментов, по-прежнему актуальной задачей остается разработка экономически выгодных способов их производства. Наиболее распространенным сырьем для получения гидроксооксидов, оксидов железа, как основы желтых, коричневых, красных пигментов является железный купорос  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Известные способы переработки  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  на пигменты характеризуются многостадийностью, наличием большого объема сточных вод, энергоемкостью.

Для упрощения процесса получения оксидов железа как пигментных материалов для окрашивания строительных изделий, в частности, силикатного кирпича нами исследован процесс щелочной конверсии сульфата железа (II) в интервале температур 100–800°C с использованием мела и извести [1, 2]. Показано, что низкая скорость окисления соединений Fe(II), образующихся при щелочной конверсии  $\text{FeSO}_4$ , в сильно пересыщенных водно-солевых растворах обусловливает формирование устойчивых промежуточных гидроксосульфатов, которые термически разлагаются только при 700–750°C.

Для интенсификации процесса переработки железного купороса на пигментный материал в данной работе изучен состав и свойства продуктов, образующихся в системе  $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CaCO}_3(\text{CaO}) - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ , с применением стадий механоактивации, микроволновой и термической обработки с целью разработки способа получения пигmenta-наполнителя для окрашивания строительных изделий.

Для синтеза пигментных материалов использовали технический железный купорос, получаемый в ОАО «БМЗ» (г. Жлобин), состава, мас.%:  $\text{FeSO}_4$  – 47,8; кристаллогидратная  $\text{H}_2\text{O}$  – 47,3; свободная  $\text{H}_2\text{O}$  –

3,7; свободная  $H_2SO_4$  – 1,2. Щелочными реагентами явились мел и известь с размером частиц 0,063–0,16 мкм. Синтез пигментных материалов в системе  $FeSO_4$ –щелочной реагент– $H_2O$ – $O_2$  осуществляли в несколько этапов согласно схеме (рис. 1).



**Рисунок 1 – Схема получения железокальциевого пигмента-наполнителя**

На первой стадии получали реакционные смеси, для чего навеску железного купороса интенсивно перемешивали с известью, мелом или известковым молоком, содержащим 25 мас.%  $CaO$ . Щелочные реагенты добавляли в избытке, рассчитанном с учетом содержания свободной  $H_2SO_4$  в железном купоросе. Мольное соотношение щелочной реагент:  $SO_4^{2-}$  составило 1,05. Содержание воды в системе не более 48,0 мас.%. Полученные смеси помещали в планетарную или вибрационную мельницы с целью механоактивации. Затем образовавшуюся пастообразную массу подвергали микроволновой обработке в печи СВЧ при условиях: мощность 70 Вт, продолжительность 3 часа. После микроволновой обработки сухую массу измельчали в мельнице, а затем термообрабатывали в неподвижном слое при температурах 100–800°C. Полученный пигментный материал подвергали измельчению и классификации до размеров частиц фракций 0,063–0,16 мкм.

Содержание Fe (II) определяли титрованием исследуемого раствора перманганатом калия, Fe (III) – комплексонометрическим титрованием раствором трилона Б в присутствии сульфосалициловой кислоты. Фазовый состав образцов устанавливали рентгенографически на дифрактометре «Дрон-3» с медным анодом. Размер частиц определяли с помощью лазерного микроанализатора Analysette 22 фирмы FRITSCH.

Условия механоактивации реакционной смеси представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Условия механоактивации реакционной смеси, полученной в системе  $\text{FeSO}_4$  – щелочной реагент –  $\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{O}_2$**

№	Условия получения			
	щелочной реагент	тип мельницы	число оборотов, мин	продолжительность механоактивации, мин
1	Мел	Вибрационная	–	5
2	Мел	Планетарная	600	5
3	Известь	Вибрационная	–	5
4	Известь	Планетарная	600	5
5	Известь	Планетарная	600	10
6	Известь	Планетарная	600	15
7	Известь	Планетарная	500	20
8	Известковое молоко	Планетарная	600	15

При механоактивации реакционной смеси протекает как образование гидроксокоединений железа (II), так и их окисление, в результате которого формируются промежуточные метастабильные соединения, состав которых определяется соотношением реагентов, рН среды, температурой, интенсивностью перемешивания и другими факторами. В результате этого после стадии механоактивации в мельнице образуются пастообразные продукты, цвет которых изменяется от сине-черного до серо-черного. На последующей стадии микроволновой обработки пастообразной массы, температура которой при мощности 70 Вт достигает 65–75°C, происходит удаление  $\text{H}_2\text{O}$ , в первую очередь свободной. При этом происходит дальнейшее окисление Fe (II), что приводит к изменению цвета продукта за счет увеличения содержания в нем соединений железа (III). Результаты исследований образцов, полученных на стадии микроволновой обработки, представлены в таблице 2. Установлено, что содержание соединений Fe (II) и Fe (III) в составе исследуемых образцах несколько отличается в зависимости от условий конверсии  $\text{FeSO}_4$  на стадии механоактивации реакционной смеси. Увеличение продолжительности механоактивации, как и числа оборотов планетарной мельницы, способствует при одинаковых условиях микроволновой обработки повышению степени окисления соединений Fe(II). Следует отметить влияние типа мельницы на процесс щелочной конверсии  $\text{FeSO}_4$ . Образцы, полученные в вибрационной мельнице, независимо от типа щелочного реагента, после микроволновой

обработки характеризуются более чистым цветом, что свидетельствует о наличии в их составе преимущественно соединений железа (III). Окрашивание продуктов микроволновой обработки в черно-коричневый цвет связано с образованием магнетита параллельно с оксигидроксидом Fe(III). Анализ результатов определения содержания железа (II) и (III) в образцах №7 и №8, имеющих черно-коричневый цвет, показал, что на долю магнетита приходится не более 5,0%. Черный цвет, характерный для образца №4, обусловлен преобладающим количеством магнетита в его составе.

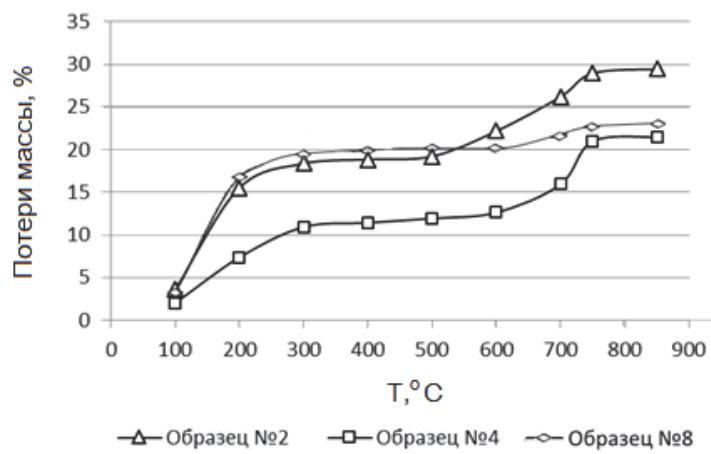
**Таблица 2 – Результаты исследования образцов, полученных на стадии микроволновой обработки**

№ об-разца*	Визуальная оценка цвета продуктов после микроволновой обработки	Содержание в продукте, мас. %		Степень окисле-ния
		Fe(II)	Fe(III)	
1	Желто-коричневый	1,27	29,79	87,80
2		1,35	29,63	87,60
3		1,41	29,49	87,60
4	Черный	3,75	20,50	80,88
5	Желто-коричневый	1,58	27,22	86,36
6	Желто-коричневый	1,62	27,96	86,97
7	Черно-коричневый	1,69	25,03	86,10
8	Черно-коричневый	1,58	26,12	86,0

\* Согласно таблице 1

Таким образом, факторами, влияющими на процесс образования и формирования промежуточных соединений окисления Fe(II), являются температура, скорость диффузии кислорода к окисляемой поверхности и ее обновление, что определяется заданными условиями синтеза. Из результатов рентгенофазового анализа следует, что во всех образцах существует  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , железосодержащей фазой является  $\text{FeOOH}$  (гематит), который обуславливает желто-коричневый цвет продуктов окисления (образцы №1–3, 5, 6). Другие кристаллические фазы идентифицировать затруднительно из-за слабой их окристаллизованности. Следует отметить наличие на рентгенограммах образцов набор малоинтенсивных пиков с межплоскостными расстояниями 1,750; 2,138; 2,271; 2,805; 3,430; 3,901 Å, которые характерны для промежуточных плохо окристаллизованных метастабильных соединений с общей формулой  $[\text{Fe}_{(1-x)}^{\text{II}}\text{Fe}_x^{\text{III}}(\text{OH})_2]^{x+} \cdot [\text{x/nA}^{\text{n-}} \cdot (\text{m/n})\text{H}_2\text{O}]^{x-}$  (A – анион соли), которые согласно [3, 4] образуются при окислении суспензий  $\text{Fe(OH)}_2$ . Более интенсивные пики наблюдаются на рентгенограммах образцов №1, №2, №8,

полученных при щелочной конверсии  $\text{FeSO}_4$  с использованием мела или известкового молока, что может свидетельствовать об образовании хорошо закристаллизованной фазы  $\text{FeOOH}$  ( $d=1,506; 1,726; 1,805; 2,100; 2,250; 2,439; 3,37; 4,25 \text{ \AA}$ ). Изучение процесса и продуктов термообработки железокальциевых соединений, полученных на стадиях механоактивации и микроволновой обработки, показало, что в интервале температур 100–800°C потеря массы образцами достигает 23,0–27,0 мас.%, при этом цвет изменяется до красно-коричневого. На рис. 1 представлены кривые потерь массы образцов №2, №4, 8, согласно которым основное количество воды удаляется в диапазоне температур 100–300°C за счет дегидратации  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Для всех образцов характерно уменьшение массы на 2,0–4,0% в области 300–600°C за счет отщепления химически связанных молекул воды. Наличие сульфатсодержащих фаз, указанных выше, обусловливает их термическое разложение с выделением оксидов серы. Этим и вызвано изменение массы образцов в интервале 700–750°C, которое составляет от 2,0 до 7,0% в зависимости от щелочного реагента.



**Рисунок 1 – Кривые потери массы исследуемых образцов**

В образцах, термообработанных при 650, 700, 750°C, рентгенографически идентифицируются кристаллические фазы  $\text{CaSO}_4$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Наличие кристаллической фазы гематита придает им насыщенный красно-коричневый цвет. На рисунке 2 приведена гистограмма распределения частиц по размерам для образца №8, которая показывает, что содержание частиц размером от 5 до 10 мкм составляет 53,52 %, до 5 мкм – 41,4%. Частицы с размером от 4 до 14 мкм являются кристаллами гипса, а от 0,1 до 4 принадлежат  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Синтезированные железосодержащие пигментные материалы сохраняют насыщенную окраску при тепловлажностной обработке бетонных изделий различного назначения,

а также при автоклавной обработке силикатного кирпича в щелочной среде при температуре насыщенного водяного пара 175–185°C.

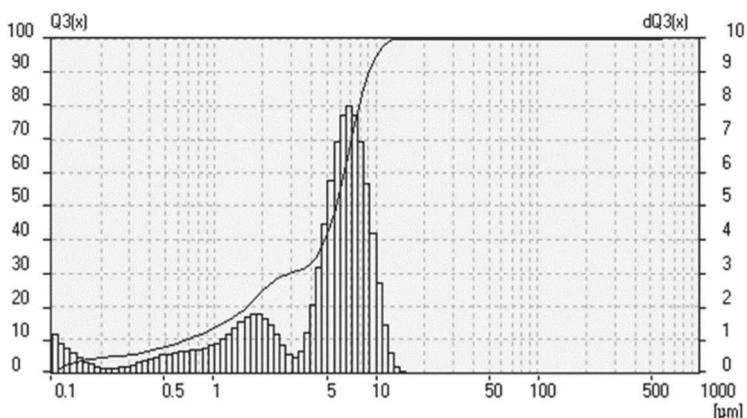


Рисунок 2 – Гистограмма распределения частиц по размерам

Это позволяет использовать их для эффективного окрашивания силикатных прессованных изделий и стеновых материалов, плит бетонных для тротуаров, бортовых камней, силикатного кирпича, в том числе с колотой поверхностью, имитирующей природные отделочные материалы. Установлено, что компоненты пигментных материалов не являются химически инертными и участвуют в формировании состава и структуры продуктов твердения. Свойства полученных окрашенных материалов (прочность, морозостойкость, водопоглощение, морозостойкость) соответствуют стандарту.

### Литература

1. Бородина, К. В. Образование и формирование структуры  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при термической конверсии сульфата железа (II) / К. В. Бородина, Л. С. Ещенко, Д. М. Новик // Свиридовские чтения: сб. ст. – Минск: БГУ, 2018. – С. 57–59.
2. Ещенко, Л. С. Влияние условий термощелочной конверсии сульфата железа (II) на состав и свойства образующихся продуктов / Л. С. Ещенко, Д. М. Новик, К. В. Бородина // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – №3, 2018. – С. 79–89.
3. Попов, В. В. Закономерности образования нанокристаллических оксидов и оксигидроксидов железа(III) при окислении соединений железа (II) в щелочной среде / В. В. Попов, А. И. Горбунов // Журнал неорганической химии. – Т. 55, № 10, 2010. – С. 1597–1603.
4. Универсальная гидротермальная технология синтеза красных железооксидных пигментов / Г. И. Агафонов [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. 1999. – № 7–8. – С. 41–46.