

Производство цветных песков с применением неорганических пигментов **Bayferrox®**

1 Введение

Цветные пески применяются, в частности, для нанесения на кровельные материалы, для придания им наряду с шероховатой привлекательной структурой поверхности разнообразного, разноцветного внешнего вида.

Прежде всего, следует назвать известную бетонную черепицу. Но также очень часто окрашивают толь на основе битума, закатывая в еще теплую клейкую поверхность цветной песок.

Так как названные кровельные материалы, в частности бетонная черепица, имеют длительный срок службы, то и от соответствующих цветных песков требуется высокая степень стойкости цветового тона. Она зависит не только от свето – и погодо-стойкости пигментов, но также и от стойкости связующего вещества, которым пигмент фиксируется на песчинке. Как правило, органические связующие вещества не отвечают поставленным требованиям, так что в настоящее время почти исключительно применяют неорганические связующие вещества.

Далее будет сообщаться о производстве, подходящих пигментах и свойствах цветных песков, о том, как их можно, в частности, получить, используя силикат натрия в качестве связующего вещества.

Производство цветных песков с применением неорганических пигментов Bayferrox®

2 Производство цветных песков

2.1 Сырье

2.1.1 Пигменты

Пигменты, используемые для производства цветных песков, должны обладать следующими свойствами:

- a) Свето- и погодостойкость
- b) Щелочестойкость
- c) Жаростойкость

Данные условия выполняет лишь ряд пигментов в виде металлической пудры, приведенных в нижеследующей таблице:

Таблица 1: Ассортимент и химический состав неорганических пигментов Bayferrox для производства цветных песков

| Цвет | подходящие типы | химический состав |
|----------------------------|--------------------|-----------------------------------------------------|
| Красный | все Bayferrox® | α -Fe ₂ O ₃ |
| Коричневый | Bayferrox 645 T | смешанная фаза (Fe, Mn) ₂ O ₃ |
| Черный | Bayferrox 303 T | смешанная фаза (Fe, Mn) ₂ O ₃ |
| Желтый | Colortherm 3950 | феррит цинка |
| Зеленый зеленая изумрудная | окись хрома GN, GX | α -Cr ₂ O ₃ |

Производство цветных песков с применением неорганических пигментов **Bayferrox®**

Данные типы пигментов обладают химической стойкостью при температурах до 1000°C и выше. Определенные изменения цветового оттенка могут наступить при тепловой нагрузке примерно выше 800 °C из-за роста размеров частичек (см. главу 3).

Из всех типов пигментов особенно рекомендуются Bayferrox 110 и 130, поскольку с их помощью получают наиболее часто требующийся кирпично-красный цвет.

2.1.2 Пески

Для производства цветных песков обычно предпочитают по возможности чистый кварцевый песок. Конечно, можно использовать также обычный речной песок,

если у него подходящий размер песчинок. При этом нужно учитывать, что данные пески содержат больше или меньше оксидов железа и при необходимых температурах обжига приобретают рыжеватый оттенок.

Это негативно сказывается на окончательном цветовом тоне (смешанный цвет). Ни в коем случае нельзя использовать пески, содержащие заметную долю минералов с содержанием карбоната, например, известкового шпата или доломита, потому что они при температурах обжига разлагаются на оксиды кальция и магния и диоксид углерода.

Размер песчинок выбирается в зависимости от цели применения песка. Нужно обеспечить хорошую фиксацию песчинок в основе (цементный шлам, битумная подложка), однако они не должны погружаться в основу слишком глубоко, так чтобы сохранялся цветовой эффект. Слишком крупнозернистые пески погружаются в основу лишь на часть своего объема и из-за этого связываются относительно слабо. Наиболее подходящими песками для большинства областей применения показали себя пески с размером песчинок 0,5 - 1,2 мм. В принципе, не очень важно, имеет ли песчинка круглую или ломаную форму.

2.1.3 Связующие вещества

Как уже упоминалось вначале, по соображениям стойкости к атмосферным осадкам и по затратам для производства цветных песков подходят неорганические связую-

Производство цветных песков с применением неорганических пигментов **Bayferrox®**

щие вещества. Чаще всего из-за доступных цен используется силикат натрия, но подходит также и монофосфат алюминия (огнестойкое связующее). Оба вещества при высоких температурах образуют высокополимерные стекловидные соединения, в которые погружается пигмент, таким образом фиксируется на поверхности песка, не подвергаясь воздействию атмосферных осадков. Стойкость к атмосферным осадкам при этом зависит от температуры, продолжительности обжига и количества связующего вещества, как описывалось уже в главе 4. В целом работают с 2-3% связующего вещества в расчете на вес песка.

2.2 Способ производства

Производства цветных песков делится на три технологических этапа:

2.2.1 Смешивание

Для смешивания компонентов: песка, пигмента и связующего вещества используется мешалка, которую обычно используют в производстве бетона, емкостью от 150 до 250 л. Отвешенное количество песка загружается в мешалку, ее включают, и добавляют нужную порцию пигмента, а затем отмеренное количество связующего вещества. Обратный порядок загрузки пигмент и связующего вещества в принципе не дает заметных различий. Время смешивания должно составлять примерно 3 - 5 мин. Более продолжительное перемешивание скорее приносит вред, чем пользу. Для воздушносухого песка рекомендуется добавка 1 - 1,5 л воды/100 кг песка. Это приводит к более хорошему распределению пигмента на поверхности песчинок, так как количество принесенной вместе со связующим веществом влаги очень незначительно. Недостатком слишком влажных песков является то, что в этом случае на стенках мешалки и на смесительном инструменте прилипает слишком много связующего вещества/пигмента и распределение пигмента на песчинках происходит неравномерно. Наилучшие контрольные результаты получаются при переработке воздушносухих песков. Силикат натрия - сильно щелочное жидкое стекло. Рабочим следует защищать глаза и руки с помощью защитных очков и резиновых перчаток (Соблюдать правила техники безопасности).

Производство цветных песков с применением неорганических пигментов **Bayferrox®**

2.2.2 Обжиг

Для получения погодостойкой фиксации пигмента на песчинках нужно произвести вжигание неорганических связующих веществ (жидкое стекло или монофосфат алюминия) при температурах от 600 до 1000 °С. Для этого подходят соответствующие вращающиеся трубчатые печи с непосредственным нагревом (например, горелками на жидком топливе). Смесь, изготовленную согласно 2.2.1, лучше всего подавать в печь через буферный бункер шнековым транспортером. Идеально, если эта смесь перед поступлением в печь для обжига во время движения предварительно может обсушиваться горячими отработанными газами, так как благодаря этому улучшается сыпучесть и тем самым прохождение смеси, что особенно следует рекомендовать для маленьких вращающихся трубчатых печей длиной примерно 5 м.

Размер вращающейся трубчатой печи выбирается в зависимости от потребности в цветном песке. Обычно работают с печами длиной от 5 до 10 м и диаметром от 0,8 до 1,20 м. Чем больше печь, тем проще ей управлять и тем равномернее можно обжигать цветной песок. Так как для погодостойкого цветного песка, как уже указано в главе 4, необходимы температуры обжига около 900 °С, то нужно так рассчитывать футеровку печи и мощность горелок, чтобы можно было достигать температуру 1000 °С максимально. Производительность определяется длиной печи, углом наклона и частотой вращения. Время пребывания цветных песков в печи от входа до выхода, регулируя названные выше параметры, можно установить такое, что оно будет составлять не менее 5 мин и песок будет подвергаться воздействию максимальной температуры обжига 2-3 мин. Для создания атмосферной стойкости и равномерного цветового тона, безусловно, необходимо измерение температуры. Температурный датчик должен замерять температуру недалеко от конца печи, в зоне наивысшей температуры, в цветном песке или над ним, чтобы можно было получать точные данные о фактической температуре проходящего песка. Так как существует возможность пригорания песка в конце печи, печь должна быть открытой, чтобы можно было удалить, например, железной палкой, прилипший песок. Более элегантное реше-

Производство цветных песков с применением неорганических пигментов **Bayferrox®**

ние – прикрепить скребок, охлаждаемый водой. Горелка должна работать с избытком воздуха, чтобы в печи создавалась окислительная атмосфера. Оксиды железа и соединения оксида железа и марганца могут изменить свой цветовой тон в восстановительной атмосфере.

2.2.3 Охлаждение и складирование

Цветной песок выходит из печи, как правило, имея температуру около 900 °С

И поэтому перед хранением на складе его нужно было бы охлаждать, потому что песок обладает довольно высокой способностью долго удерживать тепло. Охлаждение можно произвести таким образом, что цветной песок прямо на выходе из печи проходит через охлаждаемый водой барабан или песок пропускают через вибрирующие желоба, где он довольно быстро охлаждается на воздухе, поскольку образует тонкий слой. Последующее хранение на складе может происходить в принципе двумя способами. Самое простое и дешевое решение – хранение песка в открытых ящиках. Более элегантно, но и более дорого, цветной песок после охлаждения транспортировать элеваторами или другими транспортными средствами в соответствующие бункеры для хранения, рассортировав его по цветовым тонам, и оттуда по мере необходимости подавать транспортером песок нужного цвета к месту потребления.

3 Зависимость цветового тона от степени пигментации и условий обжига.

3.1 Степень пигментации

Подача пигмента рассчитывается в весовых процентах от используемого количества песка. Так как силикат натрия или монофосфат алюминия бесцветные связующие вещества, то большую роль здесь играет укрывистость пигмента, нежели интенсивность его цвета, хотя, однако, при неорганических цветных пигментах существует тесная связь между укрывистостью и интенсивностью цвета. Оптимально возможная окраска достигается в том случае, если пигмент, помещенный в связующее вещество, полностью покрывает поверхность песчинок. Это обычно происходит, когда ис-

Производство цветных песков с применением неорганических пигментов **Bayferrox®**

пользуются пигменты, указанные в таблице 1, при пигментации примерно 2 - 3 % . При меньшей пигментации не достигается полное покрытие и беловатая основа песчинки просвечивает, так что получается менее интенсивное окрашивание. Сначала также наблюдается скопление пигмента в бороздках неровной поверхности песчинки, пока при увеличении пигментации не будет покрыта и остальная поверхность.

3.2 Температура и продолжительность обжига.

Как уже говорилось в главах 4.2 и 4.3, температура и продолжительность обжига имеют определяющее влияние на прочность сцепления пигмента с песчинкой, так как только при температурах около 900 °С образуется стойкий к атмосферному влиянию слой силиката натрия. С другой стороны, как раз в диапазоне температур от 850 до 1000 °С на цветовой тон полученного цветного песка влияние оказывает температура и продолжительность обжига. По результатам наших исследований это имеет место особенно для красных пигментов Bayferrox и Bayferrox-Braun 645 T , в то время как изменение цветового тона пигментов типа оксидов хрома и черного Bayferrox 303 T не так выражено.

Такое изменение цветового тона следует относить не на счет химического изменения из-за высоких температур соединений, лежащих в основе пигментов, а на счет наступающего роста частичек пигмента. Благодаря этому росту получают в принципе более темные цветовые тона, которые у красного железистого пигмента приобретают фиолетовый оттенок. В экстремальном случае при очень высоких температурах (выше 1000 °С) или при более длительном обжиге в определенных обстоятельствах получают песчинки очень черные или похожие на металлические (пережженные). Поэтому, насколько возможно, нужно поддерживать постоянную температуру и продолжительность обжига, чтобы получить равномерно окрашенные цветные пески. Можно также сознательно пользоваться этой зависимостью цветового тона от температуры обжига и при применении одинакового пигмента добиться изменения в нюансах. Это возможно в определенных границах, не оказывая существенного влияния на прочность сцепления. (см. также 4.2). Однако температуры выше 900 °С становятся критическими, потому что тогда образовавшийся из жидкого стекла силикат натрия начинает размягчаться и песок вблизи горелки (где наивыс-

Производство цветных песков с применением неорганических пигментов **Bayferrox®**

шая температура) начинает пригорать к стенке печи. Этого можно избежать или предотвратить, встроив скребок, и не только по производственным причинам. Припекшиеся песчинки дольше остаются в печи дольше, чем основная часть проходящего через печь песка, пока из-за вращения печи или других мер они снова не отпадут и не покинут печь. Из-за этого возникают различия в цветовых оттенках, и в цветном песке будут встречаться песчинки более темного цвета. Поэтому можно найти компромиссное решение для температуры обжига, достигаемой прочности сцепления и цветовым тоном, причем на цветовой тон можно повлиять в желаемом направлении добавками других типов пигмента или смесей. Практика показала, что при температурах обжига около 900 °С этих проблем еще можно в значительной степени избежать, и при такой температуре достигается хорошая прочность сцепления и тем самым стойкость цветного песка по отношению к атмосферным осадкам.

4 Прочность сцепления пигментов с поверхностью песка

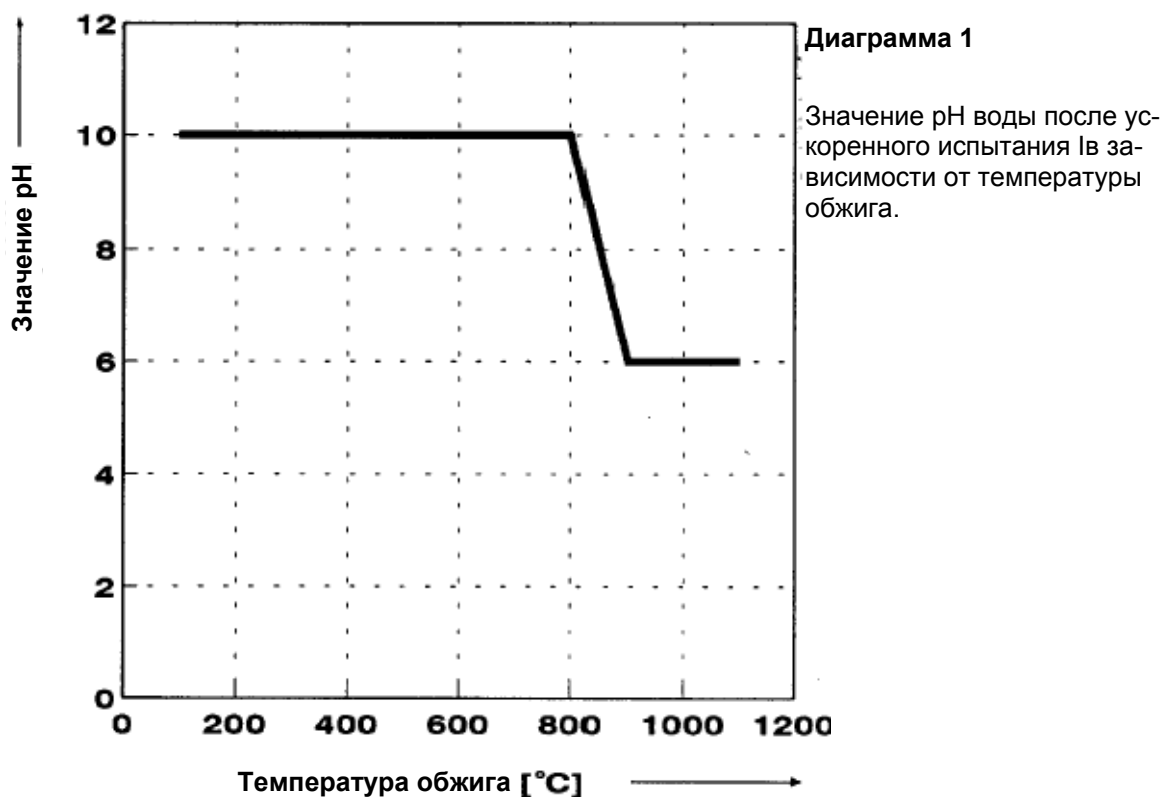
4.1 Метод испытания

Для испытания прочности сцепления пигментов с песчинкой в зависимости от различных параметров (например, температура обжига, количество связующего вещества и продолжительность обжига) может применяться лишь метод ускоренного испытания. Как при большинстве ускоренных испытаний по их результатам нельзя сделать точный вывод о количественном соотношении и поведении на открытом воздухе, однако, они позволяют очень хорошо оценить качественные зависимости и также сделать соответствующие заключения о поведении цветного песка на открытом воздухе.

Что касается испытания прочности сцепления пигментов с поверхностью песка, то здесь чаще всего применяется кратковременная обработка (около 10 мин) пробы цветного песка кипящей разбавленной кислотой (соляная или уксусная кислота) или натровым щелоком и испытание качества по мутности, образованной отделившимся пигментом. По нашему опыту надежные результаты получают также, если цветной песок в течение 1 часа кипятят в чистой воде. Процент отделившегося пигмента в расчете на первоначально имевшееся его общее количество, определяется в зависимости от параметров (температура и продолжительность обжига и количество

Производство цветных песков с применением неорганических пигментов **Bayferrox®**

связующего вещества) и результаты можно представить на диаграмме. Так как обычно нет возможности количественного определения отделившегося пигмента, то можно следующим простым способом испытать прочность сцепления окрашенного цветного песка: силикат натрия, который из-за слишком низких температур обжига полимеризуется или остекленевает не полностью, подвергается действию воды и частично разлагается на натровый щелок и содержащую воду кремниевую кислоту. Если значение pH воды измеряют после часового кипячения проб цветного песка, которые обжигались при различных температурах в течение 3 мин, то получают кривую, представленную на **диаграмме 1**, которая показывает при температуре между 800 и 900 °C характерный скачок с pH 10 (щелочной) на pH 6 (слабо кислый).



Из этого следует, что жидкое стекло, обожженное при температуре примерно 900 °C или выше, больше не разрушается. Измерения pH в настоящее время можно очень просто проводить с помощью соответствующих бумажных индикаторов pH. Значения

Производство цветных песков с применением неорганических пигментов **Bayferrox®**

pH 6 - 7 и отсутствие помутнения или лишь слабое помутнение после описанного ускоренного испытания могут рассматриваться как фиксация пигмента на песчинке, стойкая к атмосферным осадкам. В большинстве случаев будет наблюдаться слабое помутнение, которое следует отнести на счет того, что пигмент при смешивании не полностью смачивается жидким стеклом и при обжиге и последующим резком охлаждении возникает чисто механическое истирание, из-за чего может образоваться небольшое количество пыли. Так как пигменты очень мелкие, то и в малых количествах они создают заметное помутнение, хотя по количеству они и не имеют веса. Если, однако, несмотря на нейтральное значение pH пробы появляется сильное помутнение, значит, было недостаточное количество связующего вещества, как указывалось в разделе 4.4.

4.2 Влияние температур обжига

Как уже много раз упоминалось, для погодостойкости цветного песка решающую роль играет температура обжига. Зависимость адгезии пигмента от температуры обжига представлена на **диаграмме 2** на примере трех типов пигмента.

Рецептура для этого была следующая:

| | |
|--------|------------------------------------------------|
| 100 кг | кварцевого песка |
| 2,5 л | силиката натрия, плотность = 1,35 (38 - 40 °С) |
| 1,5 л | воды |
| 3 кг | пигмента |

Продолжительность обжига: 3 мин при заданной температуре

Производство цветных песков с применением неорганических пигментов **Bayferrox®**

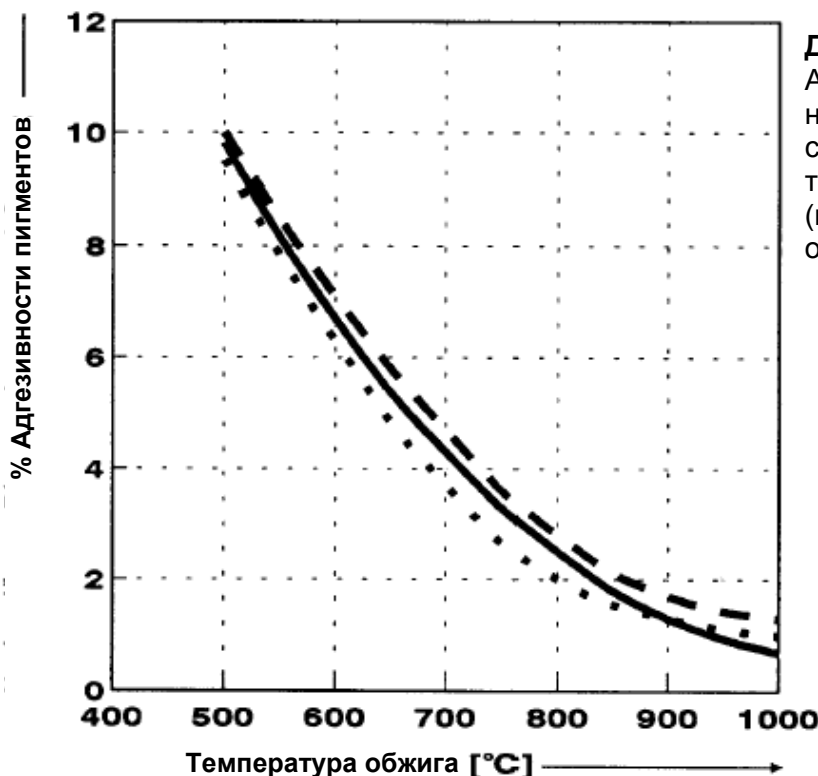


Диаграмма 2
Адгезивность различных пигментов в зависимости от температуры обжига (продолжительность обжига 3 мин)

Из испытаний, представленных на **диаграмме 2**, следует существенное увеличение адгезии при температуре примерно до 900 °C. Дальнейшее повышение температуры, напротив, не дает заметного улучшения адгезии. В принципе, по сравнению с соответствующими испытаниями на открытом воздухе можно сказать, что цветные пески – если по результатам описанного испытания количество отделившихся пигментов составляет 2 % или меньше – имели хорошую стойкость к атмосферным осадкам и стойкость цветового тона. При этом большая часть отделившегося количества пигмента состоит из плохо прилипающих частичек пигментной пыли. Если прокипятить такие цветные пески второй раз, то видно, что пигмент практически больше не отделяется.

4.3 Влияние количества связующего вещества

Каждому пигменту требуется определенное количество связующего вещества для смачивания его поверхности и для полного погружения в пленку связующего веще-

Производство цветных песков с применением неорганических пигментов Bayferrox®

ства. Потребность в связующем веществе зависит от поверхности пигментов, структуры поверхностей и формы частичек. На **диаграмме 3** представлена зависимость адгезии пигмента от температуры обжига и количества связующего вещества (1, 2 и 4 л силиката натрия на 100 кг кварцевого песка при использовании 3 кг красного пигмента Bayferrox 110).

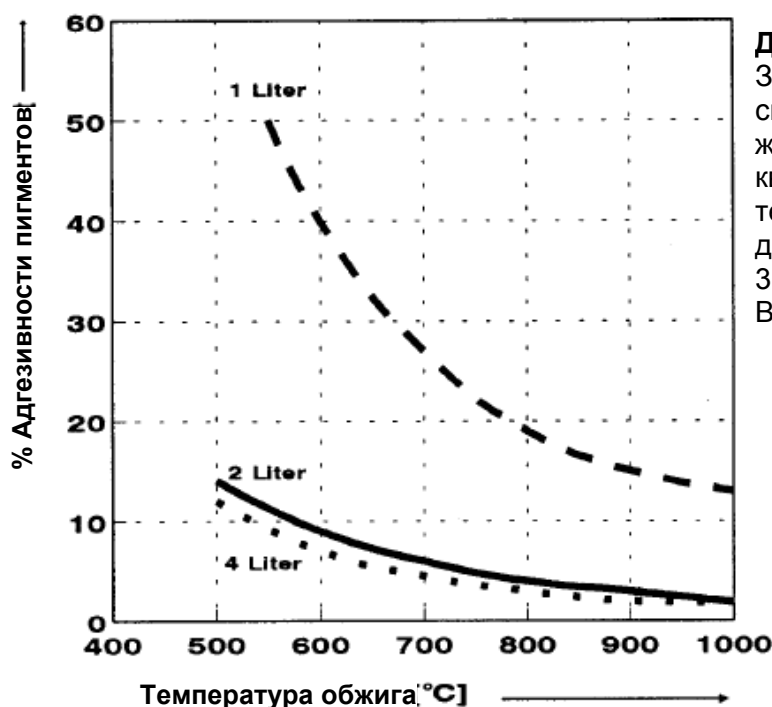


Диаграмма 3

Зависимость прочности сцепления от количества жидкого стекла (л/100 кг кварцевого песка) и от температуры обжига (продолжительность обжига 3 мин) на примере Bayferrox 110,

Продолжительность обжига составляло снова 3 мин. при заданной температуре. Из этого следует, что не достаточно 1 л связующего вещества, чтобы при использованном количестве пигмента обеспечить устойчивое к атмосферным осадкам сцепление пигмента с песком. Но 2 л силиката натрия можно рассматривать как самую нижнюю границу. Удвоение этого количества, напротив, уже не ведет к существенному улучшению адгезии. По соображениям надежности нужно было бы работать с примерно 2,5 л силиката натрия на 100 кг. При чрезмерном излишке связующего вещества существует даже опасность того, что песок при обжиге проявит склонность к склеиванию. Так как при самых распространенных типах пигментов в производстве цветных песков (красный пигмент Bayferrox 110 und 130, -коричневый 645 T, -желтый 3950, -

Производство цветных песков с применением неорганических пигментов **Bayferrox®**

черный 303 Т и зеленый оксид хрома GN) потребность в связующем веществе примерно одинакова или даже меньше, чем при красном пигменте Bayferrox 110, то можно рассматривать около 2,5 л силиката натрия как оптимальное количество связующего вещества, если не используется более интенсивная пигментация, что по пояснениям в разделе 3.1 имеет мало смысла. Однако, при этом следует обратить внимание на правильную концентрацию жидкого стекла, т. е. сказанное действительно для силиката натрия с плотностью 1,35 (38 - 40 °Ве). В остальном испытания показали, что из ходовых сортов жидкого стекла, которые есть в продаже, силикат натрия с данной плотностью дает лучшие результаты.

4.4 Влияние продолжительности обжига

Продолжительность обжига, т.е. пребывание при соответствующей температуре, оказывает, конечно, также влияние на прочность сцепления. Как показано на **диаграмме 4**, влияние продолжительности пребывания при высоких температурах (900°C) однако заметно меньше, чем при более низких температурах (750 °C).

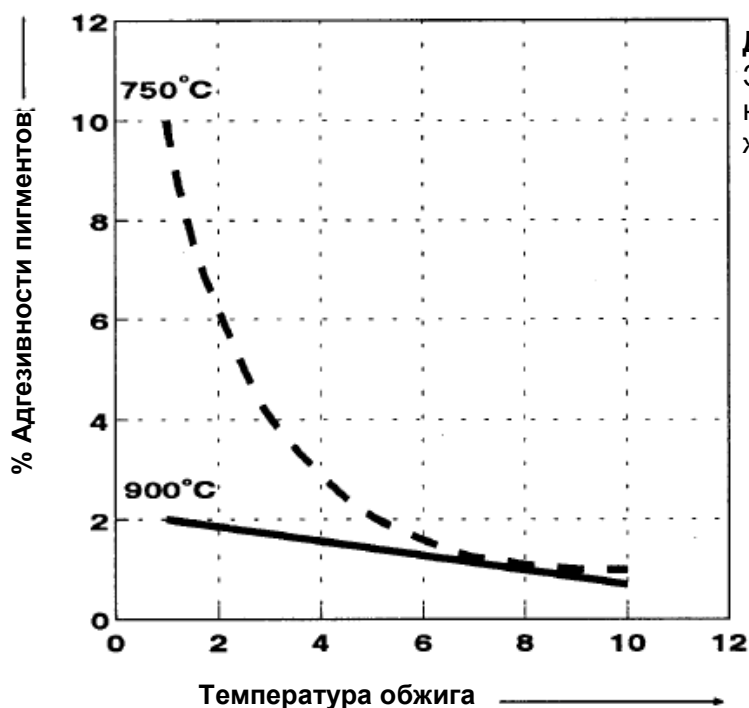


Диаграмма 4
Зависимость прочности сцепления от продолжительности обжига при 750 °C или 900 °C)

Производство цветных песков с применением неорганических пигментов **Bayferrox®**

Здесь при возрастающей продолжительности обжига достигается заметное увеличение прочности сцепления, так что при продолжительности обжига около 10 мин при 750 °С также можно достичь хороших результатов. Щелочная реакция воды после кипячения в течение часа всех проб, которые обжигались при 750 °С, показывает, однако, что силикат натрия разрушается, так что, несмотря на низкие значения количества отслоившегося пигмента при длительной продолжительности обжига, на открытом воздухе нельзя ожидать получения таких хороших результатов, как при температурах обжига 900 °С и выше.

5 Примерные рецептуры

5.1 Силикат натрия

| | |
|----------|------------------------------------------------|
| 100 кг | песок |
| 2,5 л | силикат натрия, плотность = 1,35 (38 - 40 °Ве) |
| 1,5 л | воды |
| 1 - 3 кг | пигмента |

Температура обжига: 900 °С/3 мин

5.2 Монофосфат алюминия (огнеупорное связующее)

| | |
|----------|--------------------------------------------------------|
| 100 кг | песка |
| 0,9 л | огнеупорное связующее (50%-й раствор), плотность = 1,5 |
| 0,7 л | воды |
| 1 - 3 кг | пигмента |

Температура обжига: 300 - 600 °С/15 мин

Неорганические пигменты

Рабочая информация
Competence Center Construction

LANXESS

Выпуск: февраль 2002 г.
Взамен выпуска: июль 1998 г.

Производство цветных песков с применением неорганических пигментов **Bayferrox®**

5.3 Жидкое стекло и оксид цинка

| | |
|----------|-----------------------------------------------|
| 100 кг | песка |
| 3,7 л | силикат натрия, плотность = 1,35 (38 - 40 °С) |
| 0,8 л | силикат калия, плотность = 1,25 |
| 0,8 кг | оксид цинка активный |
| 1 - 3 кг | пигмента |

Температура обжига: 250 °С/30 мин

Приведенная выше информация и наши советы по применению в устной, письменной форме и испытания осуществляются честно и по совести, но действуют лишь как необязательные указания, также и в отношении возможных прав третьих лиц. Консультация не освобождает вас от собственной проверки наших актуальных указаний, в частности, наших правил техники безопасности и технической информации и нашей продукции в плане ее соответствия наменным методам и целям. Применение, использование и переработка нашей продукции и продукции, произведенной на основании наших рабочих консультаций, выходят за пределы возможности контроля с нашей стороны и поэтому находятся исключительно в зоне вашей ответственности. Продажа нашей продукции осуществляется согласно нашим актуальным общим условиям продаж и поставок.

LANXESS Deutschland GmbH
Отделение
Неорганические пигменты
D-51368 Лeverкузен